ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

UNTER MITWIRKUNG VON

ABEL-Wien, BAUR-Zürich, BENEDICKS-Stockholm, BENNEWITZ-Jena, BILTZ-Hannover, BJERRUM-Kopenhagen, BONHOEFFER-Frankfurt a. M., BORN-Göttingen, BRAUNE-Hannover, BREDIG-Karlsruhe, BRÖNSTED-Kopenhagen, CENTNERSZWER-Warschau, CHRISTIANSEN-Kopenhagen, COEHN-Göttingen, COHEN-Utrecht, DEBYE-Leipzig, EBERT-Würzburg, EGGERT-Leipzig, EUCKEN-Göttingen, v. EULER-Stockholm, FAJANS-München, FOERSTER-Dresden, FRANCK-Göttingen, FREUNDLICH-Berlin, FRUMKIN-Moskau, FÜRTH-Prag, GERLACH-München, H. GOLDSCHMIDT-Göttingen, V. M. GOLDSCHMIDT-Göttingen, GRIMM-Ludwigshafen, HABER-Berlin, HAHN-Berlin, v. HALBAN-Zürich, HANTZSCH-Dresden, HENRI-Marseille, HERTZ-Berlin, HERZFELD-Baltimore, v. HEVESY-Freiburg i. Br., HINSHELWOOD-Oxford, HUND-Leipzig, HÜTTIG-Prag, JOFFÉ-Leningrad, KALLMANN-Berlin, KOSSEL-Kiel, KRÜGER-Greifswald, LADENBURG-Berlin, LANDÉ-Tübingen, LE BLANC-Leipzig, LE CHATELIER-Paris, LONDON-Berlin, LUTHER-Dresden, MARK-Ludwigshafen, MECKE-Bonn, MEITNER-Berlin, MEYER-Ludwigshafen, MITTASCH-Oppau, MOLES-Madrid, NERNST-Berlin, J. und W. NODDACK-Berlin, PANETH-Königsberg, POLANYI-Berlin, RIESENFELD-Berlin, ROTH-Braunschweig, SCHMIDT-Münster, SCHOTTKY-Berlin, SEMENOFF-Leningrad, SIEGBAHN-Upsala, SMEKAL-Halle, SVEDBERG-Upsala, STERN-Hamburg, TAYLOR-Princeton, THIEL-Marburg, TUBANDT-Halle, VOLMER-Berlin, WALDEN-Rostock, v. WARTENBERG-Danzig, WEGSCHEIDER-Wien, WEIGERT-Leipzig, WINTHER-Kopenhagen und anderen Fachgenossen

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · G. JOOS · F. SIMON

ABTEILUNG A

CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK
ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE

SCHRIFTLEITUNG VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · F. SIMON

153. BAND, 5./6. HEFT

MIT 20 FIGUREN IM TEXT



LEIPZIG 1931 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

Printed in Germany

Z. physikal. Ch. (A)

Inhalt.

Bücherschau.

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten.

R. Kremann, Existiert auf den Schmelzdiagrammen binärer Systeme ein mittlerer horizontaler Teil zwischen zwei eutektischen Punkten? Bemerkungen zur gleichnamigen Arbeit von N. A. Puschin und I. I. Ricovski. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 21. 2. 31.)

Karl Schwarz, Überführungen und Überführungspotentiale in metallischen Lösungen. (Mit 4 Figuren im Text.) (Eingegangen am 20. 2. 31.)

Adolph J. Rabinowitsch und *E. B. Fodiman*, Über die Elektrolytkoagulation der Kolloide. VIII. Ionenaustausch und kataphoretisches Potential. (Mit 8 Figuren im Text.) (Eingegangen am 1. 3. 31.)

E. Abel, Das Reaktionenspiel zwischen Osmiumsäure, Jod, Jodat- und Jodion. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 2. 3. 31.)

Spektroskopische Untersuchung der Dissoziationsverhältnisse von Blei- und Thallohalogeniden in wässeriger Lösung[1]).

Von

Hans Fromherz und Kun-Hou Lih.

(Mit 13 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 29. 12. 30.)

I. Einleitung.

Für die Assoziation der Ionen in Elektrolytlösungen gibt es zwei Grenzfälle[2]):

Im ersten Grenzfalle können sich die Ionen unter der Wirkung der interionischen (COULOMBschen) Kräfte ohne Veränderung der Elektronenhüllen ganz nahe kommen und sich zu — hinsichtlich ihrer Zusammensetzung — zeitlich veränderlichen „Schwärmen“ assoziieren, und zwar derart, dass sich in der Umgebung eines positiven Ions im Mittel mehr negative als positive Ionen befinden (vgl. BJERRUMS Vorstellungen über assoziierte Ionenpaare).

Im zweiten Grenzfalle können sich die Ionen zu beständigen stöchiometrischen Komplexionen oder Molekülen unter starker Deformation ihrer Elektronenhüllen (FAJANS) und unter entsprechender Veränderung ihrer optischen Eigenschaften vereinigen.

---

[1]) Im folgenden ist zitiert: H. FROMHERZ und W. MENSCHICK, Z. physikal. Ch. (B) **3**, 1. 1929 mit I; H. FROMHERZ und W. MENSCHICK, Z. physikal. Ch. (B) **7**, 439. 1930 mit II; H. DIAMOND und H. FROMHERZ, Z. physikal. Ch. (B) **9**, 289. 1930 mit III. [2]) Vgl. z. B. N. BJERRUM, Ergebn. d. exakt. Naturw. **5**, 125. 1926. K. FAJANS, Z. Elektrochem. **34**, 1, 502. 1928.

Zwischen diesen Grenzfällen hat man sich eine kontinuierliche Reihe von Übergängen vorzustellen[1]). Man könnte also nur durch eine gezwungene Definition eine scharfe Grenze ziehen zwischen sogenannten starken, praktisch vollkommen dissoziierten Elektrolyten, deren Zustand in der Nähe des ersten Grenzfalles liegt, und sogenannten schwachen, dem zweiten Grenzfalle näher kommenden Elektrolyten.

Als ein Kriterium für starke Elektrolyte könnte man die möglichst weitgehende Gültigkeit der Beziehungen ansehen, welche von Debye und Hückel für starke, vollkommen dissoziierte Elektrolyte abgeleitet wurden, und welche das elektrochemische und osmotische Verhalten der Lösung charakterisieren; ihre typischen Vertreter sind die Alkali- und Erdalkalihalogenide.

Das Merkmal eines schwachen Elektrolyten ist das Vorhandensein einer Dissoziationskonstante, also die Gültigkeit des Ostwaldschen Verdünnungsgesetzes. Dies trifft bekanntlich in weitgehendem Ausmass z. B. bei den organischen Säuren und Basen zu.

Dazwischen liegen die mittelstarken Elektrolyte, bei welchen Abweichungen von den für starke Elektrolyte zu erwartenden Beziehungen wahrzunehmen sind (zu kleine Aktivitäts- und Leitfähigkeitskoeffizienten, Anomalien der Löslichkeit in Gegenwart anderer Elektrolyte). Hier hat man also in Lösung die Existenz einer merklichen Menge von Assoziationsprodukten (undissoziierten Molekülen oder Komplexionen) anzunehmen, wobei aber nur unter Berücksichtigung der bei starken Elektrolyten geltenden Beziehungen eine Gleichgewichts„konstante" wie bei schwachen Elektrolyten abgeleitet werden kann. Zu dieser Klasse gehören z. B. die Nitrate und die Halogenide von *Tl*, *Cd*, *Pb*, *Sn* und wohl allgemein die Halogenide der Ionen ohne Edelgascharakter, deren besonders starke deformierende Wirkung auf die Anionen die einseitige Bindung mit den Halogenionen begünstigt, worauf Fajans[2]) hingewiesen hat.

Den aus den Anomalien gegenüber starken Elektrolyten errechneten Dissoziationsgraden mittelstarker Elektrolyte liegen naturgemäss mancherlei nicht streng bewiesene Voraussetzungen zugrunde. Es ist daher naheliegend, die Erforschung der Dissoziationsverhältnisse auf einem unmittelbaren Wege zu versuchen.

---

[1]) N. Bjerrum, loc. cit., K. Fajans, loc. cit.; vgl. auch die Ausführungen in III, Kap. IVb. [2]) K. Fajans, Naturw. **11**, 165. 1923. Z. Krist. **66**, 321. 1928.

Ein solcher Weg bietet sich in der Untersuchung der Lichtabsorption der Elektrolytlösungen.

Bei den starken Elektrolyten macht sich der Einfluss der interionischen Kräfte auf die Elektronenhüllen der beteiligten Ionen bei der Schwarmbildung mit steigender Konzentration nur in einer ganz geringen Änderung der Breite der Banden (Veränderung der Übergangswahrscheinlichkeit durch Starkeffekt) bemerkbar. Dies konnte für die Alkali- (II) und Erdalkalihalogenide (III) durch eingehende Untersuchung der Lichtabsorption ihrer wässerigen Lösungen in Abhängigkeit von der Konzentration und von der Anwesenheit fremder Ionen gezeigt werden.

Bei den schwächeren Elektrolyten kann die stärkere Wechselwirkung der Ionen mit steigender Konzentration der Lösungen eine wesentliche Änderung der spektralen Lage der Banden (Veränderung der Elektronenterme) und das Auftreten ganz neuer Banden bewirken, welche irgendwelchen Assoziationsprodukten (Molekülen oder Komplexionen) zuzuschreiben sind.

v. Halban und Eisenbrand[1]) haben unter ähnlichen Gesichtspunkten die Lichtabsorption der Nitrate und der Salpetersäure eingehend untersucht. Sie konnten aus den charakteristischen Veränderungen der Lichtabsorption in wässeriger Lösung, die zum Teil schon von Schäfer und von Hantzsch[2]) gemessen und diskutiert worden war, den Assoziationsgrad abschätzen und auch für $LiNO_3$ eine Dissoziationskonstante ableiten. Infolge von Schwierigkeiten, die mit der komplizierten Natur des NO_3-Ions zusammenhängen, konnte es sich hierbei allerdings nach v. Halban nur um eine Ermittlung von Grössenordnungen handeln.

Da sich nach den Messungen über die Lichtabsorption der Alkali- und Erdalkalihalogenide die Absorption der Halogenionen nur in ganz geringem Masse mit der Konzentration ändert, war es aussichtsreich, von mittelstarken und schwächeren Elektrolyten in erster Linie die Halogenide von Kationen ohne Edelgascharakter heranzuziehen, um ihre Dissoziationsverhältnisse auf Grund ihrer Lichtabsorption zu untersuchen und die mit elektrochemischen und osmotischen Methoden gefundenen Resultate nachzuprüfen. Besonders geeignet zu sein schienen uns hierfür die Halogenide von zweiwertigem Blei und von

[1]) H. v. Halban und J. Eisenbrand, Z. physikal. Ch. 132, 401, 433. 1928.
[2]) K. Schäfer, Z. wiss. Phot. 17, 193. 1918. A. Hantzsch, Ber. Dtsch. chem. Ges. 58, 941. 1925.

einwertigem Thallium[1]) wegen günstiger Löslichkeitsverhältnisse, kaum merklicher Hydrolyse und schliesslich wegen der vermuteten analogen Beziehungen der Komplexionen zu den Alkalihalogenidphosphoren, wie sie in einer früheren Untersuchung (I) über die Komplexsalzlösungen von Silber- und Kupferhalogeniden aufgefunden wurden.

II. Frühere Ergebnisse über den Zustand von Blei- und Thallohalogeniden in wässerigen Lösungen.

Einen Einblick in die Ionisationsverhältnisse der Bleihalogenide in wässerigen Lösungen brachte zuerst die eingehende Untersuchung von v. Ende[2]). Auf Grund von Gefrierpunktsmessungen und mittels Löslichkeitsbeeinflussung konnte er unter der Annahme der Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes (natürlich seinerzeit ohne Berücksichtigung von Aktivitätskoeffizienten) die Gleichgewichte (bei 25·2°) bestimmen. Er gibt an, dass in gesättigter $PbCl_2$-Lösung (bezogen mit Pb) 50·1 (Mol)-Prozent Pb^{++}, 43·7 % $PbCl^+$ und 6·2 % $PbCl_2$ im Gleichgewicht vorhanden sein sollen, und dass in Gegenwart grösserer Mengen von KCl und HCl Komplexionen auftreten, denen nach seinen Löslichkeitsversuchen vorherrschend die Formel $PbCl_4^{--}$ zuzuschreiben ist. Für gesättigte $PbBr_2$-Lösung gibt er an: 61·0 % Pb^{++}, 34·95 % $PbBr^+$ und 4·05 % $PbBr_2$. Für die gesättigte PbJ_2-Lösung nahm er eine praktisch vollständige Dissoziation in Pb^{++} und J^- an.

Neuere Untersuchungen über die Löslichkeit von Bleihalogeniden in Alkali- und Erdalkalihalogenidlösungen[3]) beweisen ebenfalls das Auftreten von Komplexionen. Die Bodenkörper, die mit den Lösungen im Gleichgewicht stehen, haben im allgemeinen die Zusammensetzung $Me^{(I)}PbHal_3$, $Me^{(II)}PbHal_4$, $Me^{(I)}{}_2PbHal_4$, was mit den Angaben von v. Ende im Einklang steht.

Auch geht sowohl aus der Untersuchung der EMK von Konzentrationsketten mit Bleihalogeniden als auch aus Löslichkeitsmessungen zwecks Bestimmung der Normalpotentiale und der Aktivitätskoeffizienten wegen starker Unstimmigkeiten mit den Debye-Hückelschen

---

[1]) Eine entsprechende Untersuchung über die Dissoziationsverhältnisse von Zink-, Cadmium- und Quecksilberhalogenidlösungen ist im Gange. [2]) C. L. v. Ende, Z. anorg. Ch. **26**, 129. 1901. [3]) N. Demassieux, Ann. Chim. (9) **20**, 233. 1923. W. Herz und M. Hellebrandt, Z. anorg. Ch. **130**, 188. 1923. J. Kendall und C. H. Sloan, J. Am. chem. Soc. **47**, 2306. 1925. L. J. Burrage, J. chem. Soc. London **129**, 1703. 1926.

Formeln hervor, dass die Bleihalogenide ziemlich schwache Elektrolyte sein müssen, insbesondere PbJ_2, dessen Aktivitätskoeffizient in seiner gesättigten Lösung von nur etwa $1{\cdot}6 \cdot 10^{-3}$ Mol/Liter noch auffallend niedrig ist[1]).

Die Thallohalogenide scheinen wesentlich stärkere Elektrolyte zu sein als die Bleihalogenide, da keine besonders auffallenden Anomalien gegenüber den für starke Elektrolyte geltenden Beziehungen zu bemerken sind. Immerhin finden ONSAGER[2]) und unabhängig von ihm DAVIES[3]) aus Leitfähigkeitsmessungen für $TlCl$ eine Dissoziationskonstante von 0·31 bzw. 0·30 bei 18°, was einem Gehalt von etwa 3 % an Assoziationsprodukten in annähernd gesättigten Lösungen (etwa $^1/_{100}$ Mol/Liter) entspricht.

Neuerdings konnten BLAYDEN und DAVIES[4]) zeigen, dass die Unregelmässigkeiten, die bei der Bestimmung der Aktivitätskoeffizienten von $TlCl$ aus Löslichkeitsmessungen in Gegenwart anderer Salze auftreten, und die man bisher einem spezifischen Einfluss der Fremdsalze zugeschrieben hatte, fortfallen, wenn man die durch die Dissoziationskonstante $K = 0{\cdot}30$ bestimmte unvollständige Dissoziation berücksichtigt.

Eine Andeutung von Komplexsalzbildung bei Thallohalogeniden konnte man bisher nur in der Isolierung einer Säure H_2TlF_3 erkennen[5]).

Über die Lichtabsorption von Blei- und Thallohalogenidlösungen finden sich Angaben in einer Untersuchung von KOCH und POHL[6]). Sie fanden in sehr verdünnter $TlCl$-Lösung ($c = 3{\cdot}3 \cdot 10^{-4}$ Mol/Liter), $TlBr$-Lösung ($c = 2{\cdot}9 \cdot 10^{-4}$ Mol/Liter) und $PbCl_2$-Lösung ($5{\cdot}4 \cdot 10^{-5}$ Mol/Liter) in Wasser im entfernteren Ultraviolett charakteristische Absorptionsbanden von relativ grosser Höhe (auf 1 Mol bezogen), welche sie dem undissoziierten $TlCl$ bzw. $TlBr$ bzw. $PbCl_2$ zuschreiben. Diese Folgerungen von KOCH und POHL stehen im Widerspruch zu den Resultaten von v. ENDE (loc. cit.) hinsichtlich der Bleihalogenide und von ONSAGER (loc. cit.) und DAVIES (loc. cit.) hinsicht-

[1]) G. SCATCHARD und R. F. TEFFT, J. Am. chem. Soc. **52**, 2272. 1930: $PbCl_2$. M. RANDALL und W. V. A. VIETTI, J. Am. chem. Soc. **50**, 1526. 1928: $PbBr_2$. G. N. LEWIS und TH. B. BRIGHTON, J. Am. chem. Soc. **39**, 1906. 1917: PbJ_2. Vgl. auch LEWIS-RANDALL, Thermodynamik, S. 388, Deutsche Ausgabe 1927. [2]) L. ONSAGER, Physikal. Z. **28**, 277. 1927. [3]) C. W. DAVIES, Trans. Farad. Soc. **23**, 354. 1927. [4]) H. E. BLAYDEN und C. W. DAVIES, J. chem. Soc. London **1930**, 949. [5]) M. BARLOT, C. r. **171**, 1143. 1920. [6]) W. KOCH und R. W. POHL, Nachr. Götting. Ges. d. Wiss. **1929**. W. KOCH, Z. Physik **57**, 638. 1929.

lich der Thallohalogenide, da nach deren Berechnungen in so grosser Verdünnung keine merklichen Mengen von undissoziierten $PbCl_2$ und $TlCl$, und wohl auch — in Analogie hierzu — von $TlBr$ vorhanden sein dürften.

Weiter konnten Koch und Pohl zeigen, wie bei Zusatz von KCl zu $TlCl$ und $PbCl_2$ in wässeriger Lösung mit steigender Konzentration von KCl die Ausbildung einer neuen Bande zu beobachten ist, die sie in Übereinstimmung mit den bisherigen Erfahrungen, Komplexsalzen zuordnen.

III. Allgemeines über die Untersuchung.

a) Plan.

Die oben besprochenen Ergebnisse früherer Untersuchungen über den Zustand von Blei- und Thallohalogeniden in wässeriger Lösung zeigten einen Weg für die Durchführung unserer Versuche, um durch Messung der Lichtabsorption zur Klärung der bisherigen Ergebnisse und zur Aufklärung der Widersprüche zu gelangen: Es wurde die Lichtabsorption der Blei- und Thallohalogenide in wässerigen Lösungen verschiedener Konzentration zwischen möglichster Sättigung und grosser Verdünnung gemessen. Die Absorptionskurven sollten sich (für Bleihalogenide) zusammensetzen aus der Absorption von Pb^{++}, Halogenion und von Assoziationsprodukten, vor allem $PbHal^+$, möglicherweise auch von $PbHal_2$ und $PbHal_4^{--}$. Wenn man also die Absorption des reinen Pb^{++}-Ions und der Halogenionen kennt, sollte man aus den Absorptionskurven der Bleihalogenidlösungen bei geeigneter Form und Lage der Banden Rückschlüsse auf den Assoziationsgrad ziehen können. Ein weiteres Hilfsmittel zur Analyse besteht in der Bestimmung der Absorptionskurve der reinen $PbHal^+$-Ionen und der $PbHal_4^{--}$-Ionen[1]) (und von $PbHal_2$). Die Bestimmung der Absorptionskurve von $PbHal^+$-Ionen sollte unter günstigen Umständen[2]) nach dem Massenwirkungsgesetz durch Auflösen von $PbHal_2$ in konzentrierter $Pb(ClO_4)_2$-Lösung möglich sein, diejenige von $PbHal_4^{--}$ durch Auflösung von $PbHal_2$ in konzentrierten Alkalihalogenidlösungen. Durch Veränderung der Konzentration der Alkalihalogenidlösungen

[1]) Ob die Komplexionen die Formel $PbHal_4^{--}$ oder $PbHal_3^-$ haben, soll als nicht sicher bewiesen dahingestellt bleiben. [2]) Es ist von vornherein möglicherweise mit der Bildung von Pb_2Hal^{+++}-Ionen zu rechnen, wie sie in entsprechenden Silbersalzlösungen auftreten und sich daselbst optisch bemerkbar machen (vgl. Abschn. IV b).

müsste man dann Aufschluss über die Beständigkeit der Komplexionen bekommen. Entsprechendes gilt für die Untersuchung der Thallohalogenidlösungen.

Die Absorptionskurven der Halogenionen in verschiedenen Konzentrationen waren aus den Untersuchungen von SCHEIBE[1]) und aus den Arbeiten mit MENSCHICK (II) und mit DIAMOND (III) bekannt. Das ClO_4^--Ion absorbiert erst unterhalb 200 mμ merklich[2]). Die Eigenabsorptionen der hydratisierten Pb^{++}- und Tl^+-Ionen kann man durch Absorptionsmessungen an den Lösungen von $Pb(ClO_4)_2$ und $TlClO_4$ erhalten; denn in diesen Lösungen findet keine merkliche Assoziation zu undissoziierten Molekülen oder Komplexionen statt[3]).

Durch Subtraktion der Extinktion der einfachen Ionen von der Gesamtextinktion der Lösungen, welche ausserdem noch Assoziationsprodukte enthalten, hat man die Möglichkeit, die Absorption und Konzentration der Assoziationsprodukte selbst zu bestimmen[4]).

Alle diese Überlegungen beruhen selbstverständlich auf der Voraussetzung, dass die Absorptionsbanden definierter einheitlicher Ionen in Lösung keine merklichen Veränderungen in der spektralen Lage und Höhe bei Änderung der Konzentration im untersuchten Intervall erfahren (weitgehende Gültigkeit des BEERschen Gesetzes): Eine Veränderung der spektralen Lage der Banden würde jedoch sofort auffallen, liess sich aber in keinem Falle feststellen. Was eine etwaige Veränderung der Bandenhöhe betrifft, so ging aus den erwähnten Untersuchungen über die Absorption der Halogenionen hervor, dass innerhalb der Fehlergrenzen keine Änderung der Bandenhöhe k in Abhängigkeit von der Konzentration, vielmehr nur eine kleine Verbreiterung am Fusse der Bande festzustellen war. Dabei ist als Fehlergrenze für Konzentrationen $\leqq$ 2 mol. etwa 5 % für den Extinktionskoeffizienten k anzunehmen. Ebenso liess sich für die Absorptionsbanden von Schwermetallkationen: Ag^+, Cu^{++}, Tl^+, Pb^{++} im Konzentrationsintervall 0 bis 2 mol. (gesättigte Lösungen der Perchlorate) keine, 5 bis 8 % übersteigende Abhängigkeit der Bandenhöhe k von der Konzentration nachweisen. Grössere Ansprüche an die Genauigkeit wurden jedoch im folgenden an die Konzentrationsbestimmung der Assoziationsprodukte (vgl. Tabelle 2, S. 343) nicht gestellt.

---

1) G. SCHEIBE, Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**, 1321. 1926. Z. Elektrochem. **34**, 497. 1928. Z. physikal. Ch. (B) **5**, 355. 1929. 2) H. LEY, Z. anorg. Ch. **173**, 287. 1928. H. LEY und B. ARENDS, Z. physikal. Ch. (B) **6**, 240. 1929. I, S. 37. 3) Näheres vgl. Abschn. IV b. 4) Näheres vgl. Abschn. IV c.

b) Herstellung der Salze und Lösungen.

Die Herstellung von *KCl*, *KBr* und *KJ* wurde schon früher beschrieben[1]).

LiCl. Es wurde Li_2CO_3 (Merck puriss.) unter starker Kühlung mit soviel reiner Salzsäure (Kahlbaum zur Analyse) portionsweise unter starker Kühlung versetzt, dass nach Beendigung der Reaktion noch ein Rest von Carbonat (etwa ein Viertel des Ausgangsmaterials) als Bodenkörper übrigblieb. Die noch gelöste Kohlensäure wurde im Vakuum ausgetrieben; hernach wurde die Lithiumchloridlösung durch ein enges Glasfilter filtriert, nach Hinzufügen einiger Tropfen verdünnter *HCl* eingedampft und *LiCl* dreimal aus Wasser umkristallisiert.

$TlClO_4$ wurde aus Tl_2CO_3 (Merck) durch Versetzen mit Perchlorsäure (Merck garant. rein. Reag.) analog wie *LiCl* dargestellt.

$Pb(ClO_4)_2$. Ursprünglich wurde zur Messung $Pb(ClO_4)_2$ (de Haen garant. rein. Reag.) verwendet. Da die Form der Absorptionskurven auf das Vorhandensein von geringen Mengen von Verunreinigungen hindeutete (vgl. Abschn. IV b), wurde für den wesentlichen Teil der Untersuchung aus Bleiacetat (Merck garant. rein. Reag.) mit Na_2CO_3 (Merck garant. rein. Reag.) $PbCO_3$ dargestellt; das Salz wurde gründlich gewaschen (wegen der Absorption des Acetations im entfernten Ultraviolett) und hieraus analog wie $TlClO_4$ mit Perchlorsäure (Merck garant. rein. Reag.) $Pb(ClO_4)_2$ hergestellt; zur völligen Entfernung von Acetat wurde mit dem Rohprodukt nach Fällung mit Na_2CO_3 (Merck garant. rein. Reag.) der Prozess wiederholt.

$PbCl_2$, $PbBr_2$, PbJ_2, *TlCl*, *TlBr*, *TlJ* wurden aus den reinen Perchloraten durch Fällen mit den reinen Halogeniden und Umkristallisieren aus Wasser dargestellt.

Lösungen. Die Herstellung der reinen Alkalihalogenidlösungen und die Bestimmung der molaren Konzentration (Mol/Liter) erfolgte in der gleichen Weise, wie in den früheren Arbeiten beschrieben wurde[2]). Die Ermittlung der molaren Konzentration der $Pb(ClO_4)_2$- und der $TlClO_4$-Lösungen erfolgte durch gravimetrische Bestimmung von *Pb* als $PbSO_4$ bzw. von *Tl* als *TlJ* in einer gewogenen Menge Lösung und durch Dichtemessung bei 21° bis 24°. Zur Herstellung der Schwermetallhalogenidlösungen in Wasser, Perchlorat- und Alkalihalogenidlösungen wurden abgewogene Mengen von festem, bei 130° im Vakuum zur Gewichtskonstanz getrocknetem Schwermetallhalogenid in gewogenen Mengen von Wasser oder von den entsprechenden Perchlorat- bzw. Alkalihalogenidlösungen gelöst und hernach die Dichte bestimmt. Bei allen Gehaltsbestimmungen wurde eine Fehlergrenze von 0·2 bis 0·5% eingehalten. Die verdünnteren Lösungen wurden aus den konzentrierten Urlösungen volumetrisch hergestellt.

IV. Messungen.

a) Vorbemerkungen.

Für die Absorptionsmessungen wurde die in früheren Arbeiten[4]) beschriebene Anordnung verwendet. Der Extinktionskoeffizient k ist definiert durch das Beer-Lambertsche Gesetz in der Form $\frac{J}{J_0} = 10^{-kcd}$;

[1]) I, S. 9. [2]) Vgl. I, S. 11; II, S. 443; III, S. 291: Gravimetrische Bestimmung des Halogens in einer gewogenen Menge Lösung als Silberhalogenid und Dichtemessung bei 21° bis 24°. [4]) H. Fromherz, Z. physikal. Ch. (B) 1, 301. 1928. I, S. 6.

c = Konzentration in Mol/Liter, d = Schichtdicke in Zentimeter. Die Fehlergrenze für den Extinktionskoeffizienten beträgt 2 bis 4% für einen Messpunkt. In den Kurven wurde als Ordinate $\log^{10} k$, und als Abszisse die Wellenlänge λ in $m\mu$ aufgetragen. Die Fehlergrenze für die Bestimmung der spektralen Lage der Maxima ist $\pm 0{\cdot}5\ m\mu$. Bei den Komplexsalzlösungen (Mischlösungen von Alkalihalogenidlösungen und Schwermetallhalogenid) wurde zweckentsprechend zur Bestimmung von k für c die Molkonzentration des gelösten Zusatzes (Schwermetallhalogenid bzw. Komplexion) in die obige Formel eingesetzt[1]). Die Messungen wurden alle bei einer Temperatur von 21° bis 24° ausgeführt.

b) Die Extinktionskurven der Bleihalogenide in Wasser.

In der Tabelle 1 sind die Konzentrationen, Figuren- und Kurvennummern der in diesem Zusammenhang untersuchten bleihaltigen Lösungen zusammengestellt. Beigefügt sind, soweit aus der Literatur bekannt[2]), die Sättigungskonzentration der betreffenden Lösungen. Zum Vergleich wurden die von Koch und Pohl[3]) untersuchten Bleisalzlösungen[4]) mit aufgenommen. Die Messergebnisse sind in den Kurven der Fig. 1 bis 4 enthalten. Für die Messung der wässerigen $PbCl_2$- und $PbBr_2$-Lösungen konnten wegen der relativ grossen Lös-

---

[1]) Diese an sich willkürliche Definition besagt, dass man die Absorption in den Mischlösungen als eine unter dem Einfluss der Alkalihalogenide veränderte Absorption der Schwermetallhalogenide betrachtet. In der früheren Arbeit (I) hatte es sich wegen der Vergleichsmöglichkeit mit den Absorptionskurven der reinen Halogenidlösungen als zweckmässig erwiesen, für c die Konzentration der Alkalihalogenide in die Formel einzusetzen (vgl. I, S. 16, Anm. 2), d. h. die zugesetzten Schwermetallhalogenide als „Verunreinigungen" der Alkalihalogenidlösungen zu betrachten. Dieser Unterschied in der Definition bedeutet nur eine gegenseitige Parallelverschiebung der Kurven um $\log \frac{c\,(\text{Schwermetallhalogenid})}{c\,(\text{Alkalihalogenid})}$; (vgl. auch Abschn. IVc). [2]) Zugrunde liegen die Angaben in: Landolt-Börnstein, Physikal.-chem. Tabellen **1923** und Erg.-Bd. **1927** und in: A. Seidell, Solubilities of inorg. and org. compounds **1917** und Erg.-Bd. **1928**. Die Sättigungskonzentration für 22·5° wurde durch Interpolation erhalten. [3]) Da bei Pohl und Mitarbeitern der Extinktionskoeffizient K durch die Formel $\frac{J}{J_0} = e^{-Kd} = e^{-\varepsilon c d}$ definiert ist, wobei die Schichtdicke d in Millimeter gemessen wird, waren seine Angaben zum Vergleich nach der Formel $k = \varepsilon \cdot 4{\cdot}343 = \frac{K \cdot 4{\cdot}343}{c}$ umzurechnen.
[4]) W. Koch und R. W. Pohl, Nachr. Götting. Ges. Wiss. **1929**. W. Koch, Z. Physik **57**, 638. 1929.

Tabelle 1.

Salz	c = Konzentration der Lösungen in Mol/Liter	Konzentration der gesättigten Lösung	Fig.	Kurve
$Pb(ClO_4)_2$ in Wasser	2·021 = 1·231 Mol/1000 g Lösung } Salz (I)	2·001 Mol/1000 g Lösung (22·5°)	4	1
	0·02354 } Salz (I)		4	2
	0·0000505 } Salz (I)		4	3
	2·2665 Salz (II) = 1·299 Mol/1000 g Lösung		4	4
			1	6
$PbCl_2$ in Wasser (Koch)	0·02769	0·0370 Mol/Liter (22·5°)	1	2
	0·011075		1	3
	0·002769		1	4
	0·0009229		1	5
	0·00002769		1	6
	0·000054		1	7
$PbBr$ in Wasser (Koch)	0·02224	0·02474 Mol/Liter (22·5°)	2	2
	0·01112		2	3
	0·002224		2	4
	0·0004448		2	5
	0·00008896		2	6
	(0·0000867)[1]		2	7
PbJ_2 in Wasser	0·00117	0·00146 Mol/Liter (22·5°)	3	2
	0·000234		3	3
$PbBr_2$ in $Pb(ClO_4)_2$-Lösung	$c_{PbBr_2} = 0·001778$; $c_{Pb(ClO_4)_2} = 2·2665$	Die angegebenen Lösungen sind	4	5
PbJ_2 in $Pb(ClO_4)_2$-Lösung	$c_{PbJ_2} = 0·0008054$; $c_{Pb(ClO_4)_2} = 2.2665$	praktisch gesättigt (22·5°)	4	6

lichkeit die Konzentrationen in ziemlich weitem Bereich variiert werden (bis 1 : 1000 bzw. bis 1 : 250). Von wässerigen PbJ_2-Lösungen wurden wegen der geringen Löslichkeit von PbJ_2 nur zwei Konzentrationen gemessen (vgl. Tabelle 1).

Ein Blick auf die Fig. 1 bis 3 zeigt, dass sich **jede der Kurvenscharen** für $PbCl_2$, $PbBr_2$ und PbJ_2 in Wasser **aus zwei Banden** zusammensetzt, von denen die bei längeren Wellen befindlichen (für $PbCl_2$ bei etwa 227 mμ, für $PbBr_2$ bei etwa 235 mμ und für PbJ_2 bei etwa 264 mμ) bei Verminderung der Konzentration erniedrigt werden. Dagegen ändern sich die im entfernteren Ultraviolett befindlichen

[1]) Vgl. Anm. 1, S. 337.

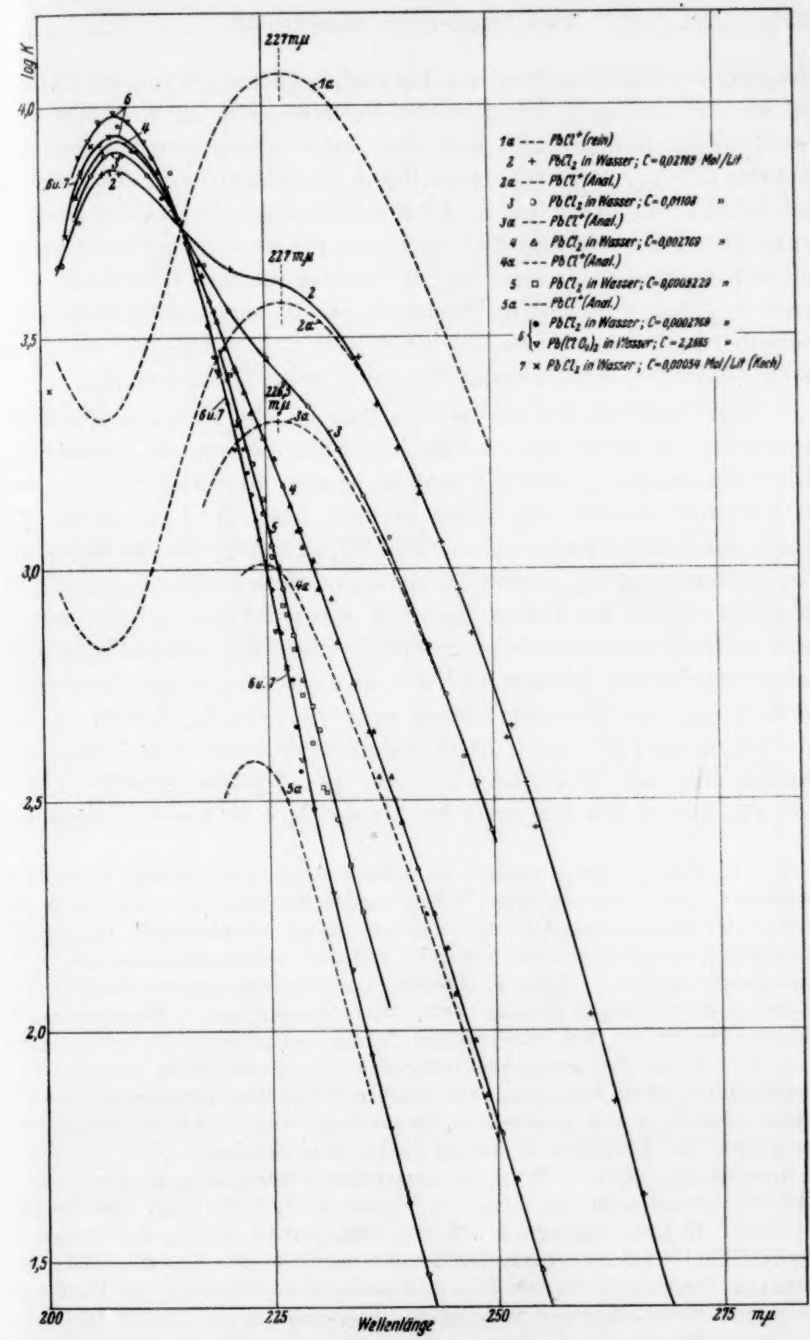


Fig. 1. Bleichlorid in Wasser[1]).

[1]) In Fig. 1 muss es im Kurvenverzeichnis für Kurve 6: $c = 0{\cdot}00002769$ heissen, **nicht** $c = 0{\cdot}0002769$.

Banden [für $PbCl_2$ bei 208·5 mμ, für PbJ_2 bei etwa 226 mμ, bei $PbBr_2$ [1]) ist nur ein Anstieg zu erkennen] bei Verminderung der Konzentration nicht merklich (für $PbBr_2$ und PbJ_2) oder zeigen deutlich eine Erhöhung ($PbCl_2$). Bei $PbCl_2$ ist in Fig. 1 ein Schnittpunkt der Kurvenschar bei $\lambda = 215·9$ mμ, log $k = 3·740$ zu erkennen. Das Vorhandensein eines derartigen Schnittpunktes ist nun ein charakteristisches Kriterium dafür, dass hier ein System vorliegt, in welchem sich zwei diskret verschiedene Zustände im Gleichgewicht miteinander befinden nach dem Schema $A + B \rightleftarrows C + D$, d. h. es ist eine und nur eine Gleichgewichtskonstante für das System massgebend [2]).

Nun handelt es sich um die Zuordnung der Banden. Hierüber geben uns die Messungen an $Pb(ClO_4)_2$-Lösungen weitere Aufklärung. Die Konzentrationen dieser Lösungen wurden im Verhältnis von etwa 1 : 100 : 4000 variiert. In diesem Bereich blieb die Lage, Höhe und Form der Absorptionsbande der $Pb(ClO_4)_2$-Lösung, die ein Maximum bei 208·5 mμ (log $k_{max} = 3·990$) besitzt, praktisch konstant (vgl. Fig. 4, Kurve 1, 2 und 3). Diese Banden können also nicht durch ein Assoziationsprodukt von Pb^{++} und ClO_4^- verursacht werden [abgesehen davon, dass das ClO_4^--Ion wegen seiner geringen Deformierbarkeit nicht zur Komplexbildung neigt [3])], vielmehr handelt es sich hierbei, da das ClO_4^--Ion in dieser Gegend keine wesentliche Absorption besitzt, um die Eigenabsorption des hydratisierten Pb^{++}-Ions [4]). Die in den Kurven 1 bis 3 von Fig. 4 in gleicher Weise be-

[1]) In Fig. 2 ($PbBr_2$) münden die verschiedenen Kurvenzweige grossenteils zusammen. Der Übersichtlichkeit halber wurden die Messpunkte nur bis in die Gegend der Einmündungsstelle der einzelnen Kurven eingezeichnet. Die übrigen Messpunkte, die in den gleichen Abständen bestimmt wurden, liegen auf der durchgezeichneten Kurve. [2]) Vgl. F. Weigert, Optische Methoden der Chemie, S. 185 (Beispiel: Methylorange). Leipzig 1927. H. v. Halban und J. Eisenbrand, Z. physikal. Ch. **132**, 401, 433. 1928 (Beispiel: Nitrate und Salpetersäure in begrenztem Ausmass). Bei der Wellenlänge des Schnittpunktes haben die beiden Gleichgewichtskomponenten, allein vorhanden, den gleichen Extinktionskoeffizienten. Infolgedessen kann auch eine gegenseitige Umwandlung, wenn keine Nebenreaktionen stattfinden, die Extinktion in diesem Punkt nicht verändern. [3]) K. Fajans, Z. Krist. **66**, 321. 1928. [4]) Vgl. die entsprechende Bestimmung der Eigenabsorption von hydratisierten Ag^+- und Cu^{++}-Ionen in I, S. 37. Vgl. auch betreffs $Cu(ClO_4)_2$: H. Ley, Z. anorg. Ch. **173**, 287. 1928; betreffs $AgClO_4$: F. Volbert, Z. physikal. Ch. (A) **149**, 382. 1930. Bei den Absorptionskurven von allen bisher gemessenen Perchloraten ist nur eine unwesentliche Verbreiterung der Banden in den konzentrierten Lösungen zu bemerken, die vermutlich auf stärkere Dämpfung zurückzuführen ist.

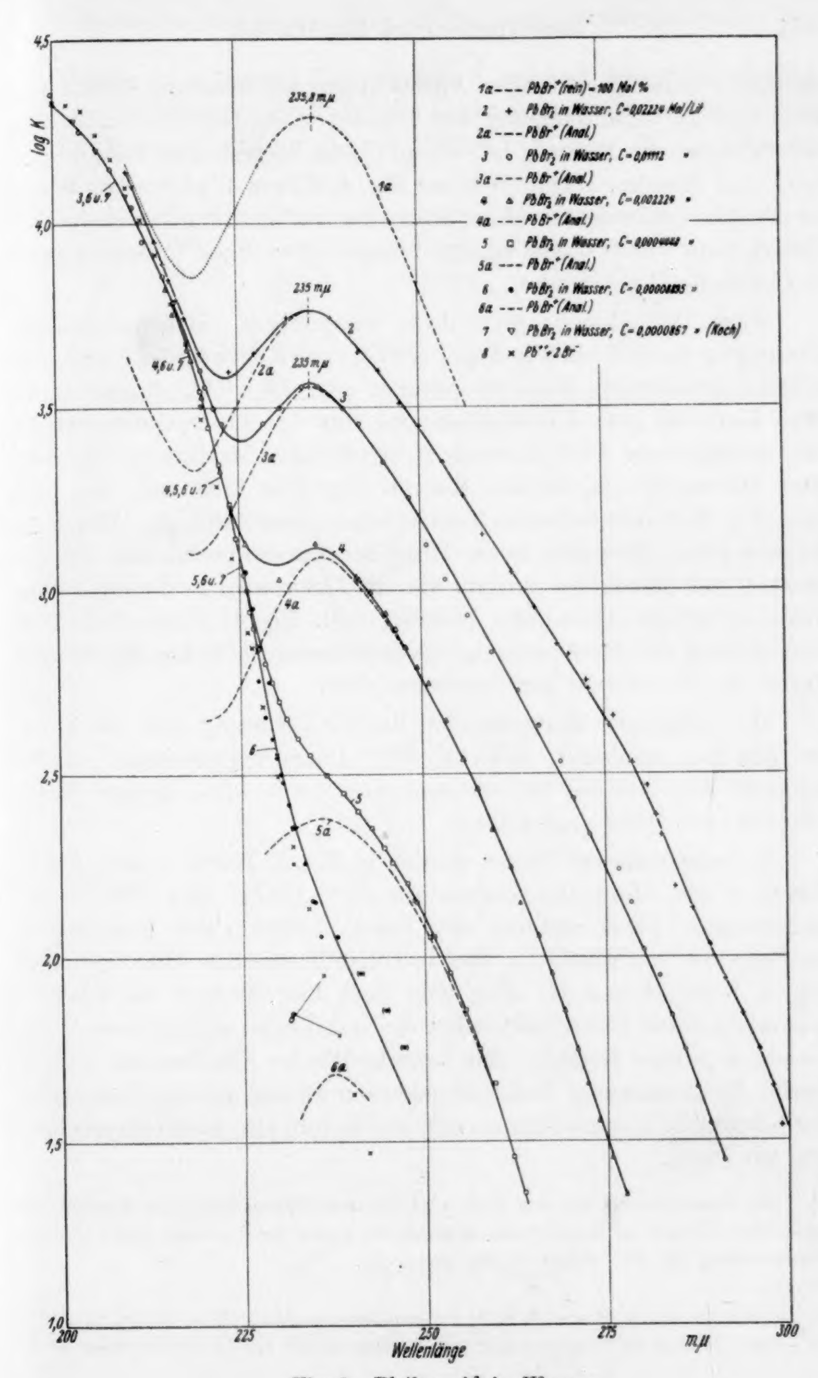


Fig. 2. Bleibromid in Wasser.

merkbare unwahrscheinliche Ausbuchtung bei längeren Wellen liess eine geringe Verunreinigung des Salzes von de Haen vermuten. Es wurde daher die Messung mit einem eigens hergestellten Salz wiederholt (vgl. Abschn. IIIb). Wie aus Fig. 4, Kurve 4, zu ersehen ist, ist in der Absorptionskurve dieses Salzes die Ausbuchtung verschwunden. Dieses Salz wurde daher zu den übrigen Messungen (Mischlösungen, vgl. Tabelle 1) verwendet.

Zum Vergleich mit den wässerigen Bleihalogenidlösungen wurden auch in Fig. 1 ($PbCl_2$; zur Kurve 6) die Punkte der zuletzt gemessenen Absorptionskurve von $Pb(ClO_4)_2$ eingezeichnet. Man kann die gute Übereinstimmung mit der Absorptionskurve für die verdünnteste $PbCl_2$-Lösung ($c = 0{\cdot}00002769$ Mol/Liter) erkennen. Das Maximum von beiden Kurven liegt bei 208·5 mμ, die nach längeren Wellen abfallenden Zweige fallen zusammen. Am Maximum ist eine kleine Divergenz in der Höhe der Kurven vorhanden, die vermutlich auf Messfehler beruht. Da die Chlorionen in diesem Gebiet keine merkliche Absorption besitzen (vgl. Fig. 4, Kurve 7)[1]), folgt daraus, dass die Absorption der verdünntesten $PbCl_2$-Lösung daselbst durch die Pb^{++}-Ionen hervorgerufen wird.

Mit steigender Konzentration der $PbCl_2$-Lösung wird die Bande bei 208·5 mμ niedriger, d. h. die Pb^{++}-Ionen verschwinden; dafür wächst die Bande bei 227 mμ, sie muss also einem Assoziationsprodukt angehören.

In entsprechender Weise wurden in Fig. 2, Kurve 8 bzw. Fig. 3, Kurve 4 die Absorptionskurven für $Pb^{++} + 2\,Br^-$ bzw. $Pb^{++} + 2J^-$ aufgetragen. Diese ergeben sich durch Addition der Extinktionskoeffizienten von $Pb(ClO_4)_2$ und von den Brom- bzw. Jodionen (vgl. Fig. 4, Kurve 8 und 9). Man sieht auch hier deutlich die Übereinstimmung dieser konstruierten Kurven mit den im entfernteren Ultraviolett liegenden Banden. Mit fortschreitender Verdünnung konvergieren die gemessenen Absorptionskurven zu der aus der Absorption der beteiligten Ionen resultierenden Kurve hin, also ganz entsprechend wie bei $PbCl_2$.

Die Bande bei 226 mμ von PbJ_2 wird im wesentlichen durch die Absorptionsbande des Jodions an dieser Stelle bedingt, die wegen ihrer grossen Höhe und der Verdoppelung die Pb^{++}-Bande völlig überdeckt.

---

[1]) Die in Fig. 4 (Kurve 7, 8, 9) aufgezeichneten Absorptionskurven von Cl^--, Br^-- und J^--Ion in verdünnter wässeriger Lösung wurden aus II und III entnommen.

Weiter ist zu sehen, dass die von Koch und Pohl[1]) in ziemlich verdünnten Lösungen (vgl. Tabelle 1) gemessenen Absorptionskurven von $PbCl_2$ und $PbBr_2$ auf die aus $Pb^{++} + 2\,Cl^-$ bzw. $Pb^{++} + 2\,Br^-$ zu-

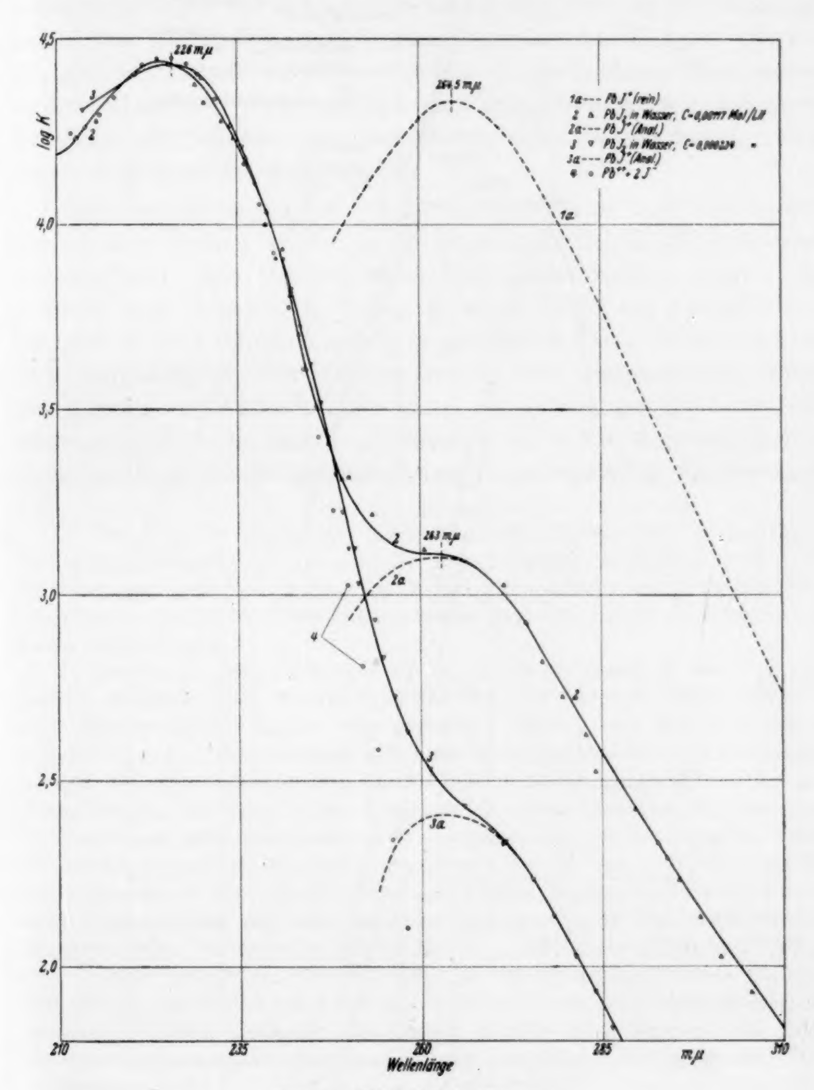


Fig. 3. Bleijodid in Wasser.

---

[1]) Koch und Pohl, loc. cit., vgl. Abschn. II.

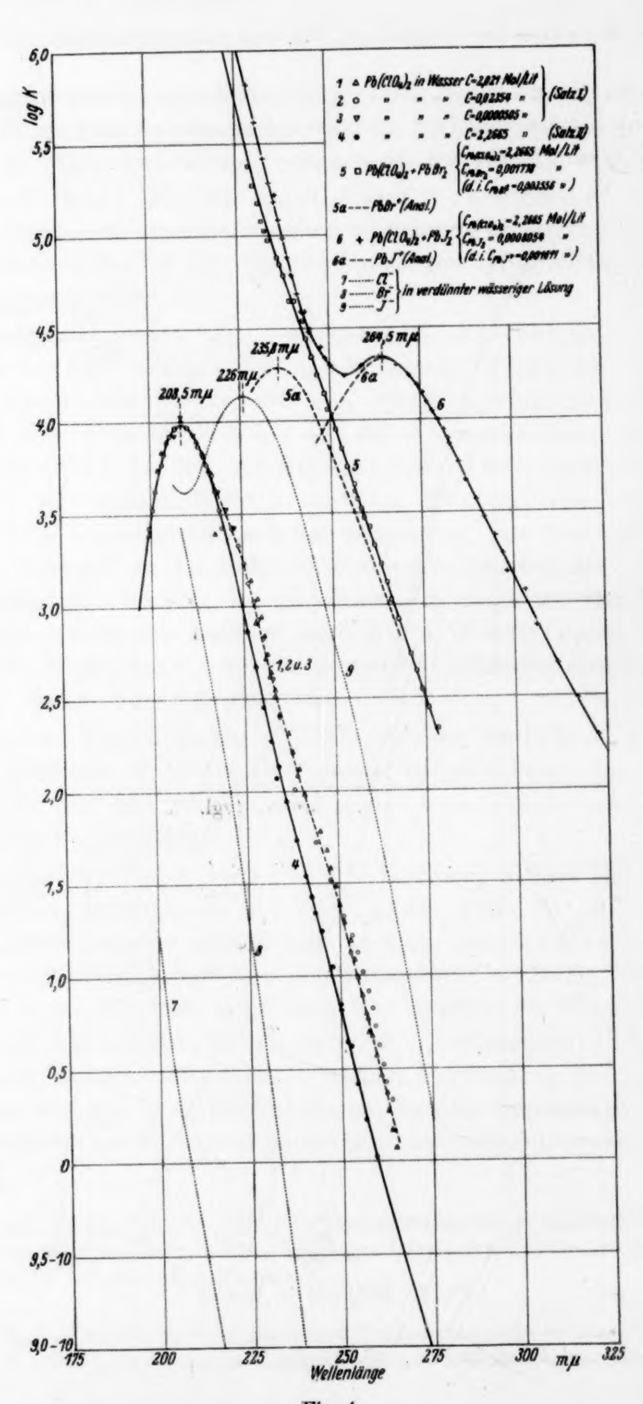


Fig. 4.
Bleiperchlorat in Wasser und Bleihalogenid in wässeriger Lösung von Bleiperchlorat.

sammengesetzten Kurven zu liegen kommen[1]). Die Annahme von Koch und Pohl, dass in ganz verdünnten $PbCl_2$-Lösungen im wesentlichen undissoziierte Moleküle vorhanden sein sollen, durch welche die Absorptionsbande bei 208·5 mμ hervorgerufen wird, ist also nicht gerechtfertigt (für $TlCl$ und $TlBr$ gilt, wie in Abschn. IVe gezeigt wird, das gleiche). Somit ist der in Abschn. II geschilderte Widerspruch zu den auf anderen Wegen gefundenen Ergebnissen, wonach mit einem Gleichgewicht zwischen den Assoziationsprodukten und den einfachen Ionen zu rechnen ist, aufgeklärt[2]).

Nun handelt es sich um die Ermittlung der Art der Assoziationsprodukte, welche die bei längeren Wellen liegenden Banden hervorrufen[3]). Die Gefrierpunkts- und Löslichkeitsmessungen von v. Ende (vgl. Abschn. II) weisen in erster Linie auf $PbHal^+$-Ionen hin, welche nach seinen Angaben in gesättigter $PbCl_2$-Lösung zu etwa 44 %, in gesättigter $PbBr_2$-Lösung zu etwa 35 % vorhanden sein sollen. Die Bildung von $PbHal^+$-Ionen muss, wenn dieselben überhaupt existieren — und das ist nach den Versuchen von v. Ende anzunehmen — nach dem Massenwirkungsgesetz besonders begünstigt werden durch

[1]) Für $PbBr_2$ in Wasser gibt Koch (Z. Physik **57**, 645. 1929) keine Konzentration an. Infolgedessen kann man aus dem Vergleich der Kurven an sich nur die Kongruenz feststellen; wenn man für die $PbBr_2$-Lösung von Koch die Konzentration $c = 0{\cdot}867 \cdot 10^{-4}$ Mol/Liter annimmt (vgl. Tabelle 1), so kommen die Kurven zur Deckung.

[2]) Hierdurch erledigt sich auch ein von Koch (Z. Physik **57**, 644. 1929) gemachter Einwand gegen die von Ley und Volbert und von uns (I, S. 15) erfolgte Zuordnung der Banden von wässeriger $AgClO_4$- und $Cu(ClO_4)_2$-Lösung zum Ag^+- bzw. Cu^{++}-Ion. Koch hatte bei den wässerigen Blei- und Thallohalogenidlösungen bei weiterer Verdünnung (1 : 20) keine Veränderung der Absorption feststellen können. Da nach seinen Annahmen in diesen Lösungen die Absorption im wesentlichen durch undissoziiertes Schwermetallhalogenid hervorgerufen werden soll, möchte er auch die Absorptionsbanden von $AgClO_4$- und $Cu(ClO_4)_2$-Lösungen den undissoziierten Molekülen zuordnen und unseren Beweis für das ausschliessliche Vorhandensein von Ionen in diesen Lösungen durch Konstantbleiben der Absorption beim Verdünnen [1 : 100 für $AgClO_4$, 1 : 200 für $Cu(ClO_4)_2$, für $Pb(ClO_4)_2$ sogar 1 : 4000, für $TlClO_4$ 1 : 1000] nicht für bündig ansehen. Durch die obige Feststellung, dass in den von Koch und Pohl gemessenen Schwermetallhalogenidlösungen nur Ionen vorhanden sein können, entfällt dieser Einwand von Koch. Für diesbezügliche private Mitteilung bin ich Herrn Dr. Koch zu grossem Dank verpflichtet. H. F.

[3]) Die gestrichelten Kurven ergeben sich, wenn von den gemessenen Absorptionskurven die Absorption der in der Lösung befindlichen Pb^{++}- und Halogenionen abgezogen wird (Näheres vgl. Abschn. IVc).

Zugabe eines Überschusses an Pb^{++}-Ionen zu $PbHal_2$ gemäss der Formel $Pb^{++} + PbHal_2 \rightleftarrows 2PbHal^+$. Um das Gleichgewicht praktisch vollständig nach der rechten Seite zu verschieben, wurde etwa $^1/_{1000}$ Mol $PbBr_2$ bzw. PbJ_2 in einer etwa 2 mol. $Pb(ClO_4)_2$-Lösung gelöst (vgl. Tabelle 1). Die Absorptionskurven dieser Mischlösungen sind in Fig. 4 aufgezeichnet (Kurve 5 und 6). Wird hiervon die Absorption von $Pb(ClO_4)_2$ abgezogen (Näheres über das Verfahren vgl. Abschn. IVc), so ergeben sich die (gestrichelten) Kurven 5a bzw. 6a in Fig. 4. Diese Kurven wurden auch zum Vergleich in Fig. 2 bzw. 3 (Kurve 1a) eingezeichnet. Man ersieht aus Fig. 2 und 3, dass in der Tat die Lage der neu entstandenen, den $PbHal^+$-Ionen zuzuordnenden Banden mit der Lage der bei längeren Wellen liegenden Banden in den $PbBr_2$- bzw. PbJ_2-Lösungen übereinstimmt ($\lambda_{max} = 235 \cdot 8$ bzw. $264 \cdot 5$ mμ). Die betreffenden Banden in den wässerigen $PbHal_2$-Lösungen sind also auf Grund dieser Überlegungen den $PbHal^+$-Ionen zuzuordnen. Der exakte Beweis, dass diese Banden wirklich $PbHal^+$-Ionen und nicht etwa $PbHal_2$ oder $PbHal_n^-$-Ionen angehören, dass also in wässeriger Lösung das Gleichgewicht durch die Gleichung $Pb^{++} + Hal^- \leftrightarrows PbHal^+$ bestimmt ist, wird in Abschn. Va erbracht auf Grund der Abhängigkeit des Assoziationsgrades von der Konzentration von $PbHal_2$ in Wasser.

Hierzu ist noch folgendes zu bemerken:

1. Für die $PbCl_2$-Lösungen konnten die den eben beschriebenen entsprechenden Messungen an $Pb(ClO_4)_2 + PbCl_2$ nicht in gleicher Weise einwandfrei ausgeführt werden. Die entsprechende Bande liegt hier zu nahe ($\lambda_{max} = 226$ mμ) an der Absorptionsbande von $Pb(ClO_4)_2$ ($\lambda_{max} = 208 \cdot 5$ mμ), so dass sich bei dem grossen Überschuss an $Pb(ClO_4)_2$ das zugesetzte $PbCl_2$ (die Löslichkeit ist gering) nur durch eine kleine Ausbuchtung des nach längeren Wellen abfallenden Astes der $Pb(ClO_4)_2$-Kurve in der Gegend von 225 bis 240 mμ bemerkbar macht; diese Ausbuchtung entspricht zwar der Lage nach den Forderungen; wegen der grossen Fehlergrenze bei der Differenzbildung $[k_{Pb(ClO_4)_2 + PbCl_2} - k_{Pb(ClO_4)_2}]$ ist der Effekt aber nicht beweiskräftig. Von einer Aufzeichnung der Kurve wurde abgesehen. Jedoch bestehen wegen des aus Fig. 1 bis 3 ersichtlichen und auch sonst völlig analogen Verhaltens der $PbCl_2$-Lösung zu den $PbBr_2$- und PbJ_2-Lösungen (vgl. die Abhängigkeit der Assoziation von der Konzentration Abschn. Va und die Komplexbildung Abschn. IV und Fig. 5 und 6) und schliesslich wegen der befriedigenden Reihenfolge in der spektralen Lage der Banden (Pb^{++} bei $\lambda_{max} = 208 \cdot 5$ mμ, $PbCl^+$ bei $\lambda_{max} = 227$ mμ, $PbBr^+$ bei $\lambda_{max} = 235$ mμ und PbJ^+ bei $\lambda_{max} = 264$ mμ) keinerlei Bedenken dagegen, die Bande bei 227 mμ in der $PbCl_2$-Lösung dem $PbCl^+$-Ion zuzuordnen[1]).

---

[1]) Auch die Breiten der $PbHal^+$-Banden haben die zu erwartende Reihenfolge $PbCl^+ < PbBr^+ < PbJ^+$ (vgl. Tabelle 2).

2. Von vornherein war damit zu rechnen, dass sich bei der Lösung von wenig Bleihalogenid in konzentrierter $Pb(ClO_4)_2$-Lösung Komplexionen von der Art Pb_2Hal^{+++} bilden könnten, analog wie in dem entsprechenden System mit Silberjodid Ag_2J^+[1]). Ein derartiges Komplexion müsste aber ein Absorptionsmaximum an einer anderen Stelle als $PbHal^+$ besitzen; die Übereinstimmung der Banden von Bleihalogenid in $Pb(ClO_4)_2$-Lösung und in wässeriger Lösung, wo das Vorhandensein von Pb_2Hal^{+++} unwahrscheinlich ist, spricht jedoch für die Zuordnung der Banden zu $PbHal^+$.

3. Da 1 Mol $PbHal_2$, in $Pb(ClO_4)_2$ gelöst, 2 Mole $PbHal^+$-Ionen ergibt, ist zur Bestimmung des Extinktionskoeffizienten k in Fig. 4 (Kurve 5 und 6) die Konzentration c der $PbHal^+$-Ionen, also die doppelte Konzentration von gelöstem $PbHal_2$ in die Formel für das Beer-Lambertsche Gesetz eingesetzt worden, so dass sich aus Kurve 5 und 6 nach der Subtraktion der $Pb(ClO_4)_2$-Absorption unmittelbar die Extinktionskoeffizienten von $PbBr^+$ (Kurve 5a) und PbJ^+ (Kurve 6a) ergeben[2]).

c) Kurvenanalyse und quantitative Bestimmung des Assoziationsgrades in den wässerigen Bleihalogenidlösungen.

Um aus den Extinktionskurven der Mischlösungen diejenigen der Assoziationsprodukte selbst zu erhalten, müssen die Extinktionskurven der Ionen subtrahiert werden, und zwar in folgender Weise:

Nach dem Beer-Lambertschen Gesetz gilt für die Mischlösungen (z. B. für $KBr + PbBr_2$ oder $Pb(ClO_4)_2 + PbBr^+$):

$$\log \frac{J_0}{J} = (k_1 c_1 + k_x c_x) d = k \cdot c_x \cdot d. \qquad \text{(I)}$$

Also

$$k_x = k - k_1 \cdot \frac{c_1}{c_x}. \qquad \text{(II)}$$

Hierbei bedeutet:

c_1 = Konzentration der reinen Grundsubstanz im Mol/Liter [in den Beispielen: KCl bzw. $Pb(ClO_4)_2$],

k_1 = Extinktionskoeffizient der reinen Grundsubstanz,

c_x = Konzentration des gelösten Zusatzes im Mol/Liter (in den Beispielen: $PbBr_2$ bzw. $PbBr^+$),

k_x = Extinktionskoeffizient des gelösten Zusatzes)[3],

k = Extinktionskoeffizient der Mischlösung gemäss der Definition unter Abschn. IVa.

---

[1]) Vgl. I, S. 18, 24. [2]) Vgl. die Definition des Extinktionskoeffizienten k in Mischlösungen (Abschn. IVa, vgl. auch Abschn. IVc). [3]) Diese formale Rechnung lässt die Frage nach der Zuordnung der Absorption des gelösten Zusatzes (zu einfachen oder Komplexionen) vorläufig offen.

Für die Analyse der wässerigen Bleihalogenidlösungen ergibt sich in entsprechender Weise die folgende Beziehung:

$$\sum k_j c_j + k_{Ass} \cdot c_{Ass} = k \cdot c. \qquad \text{(III)}$$

Hierbei bedeutet:

$\Sigma k_j c_j =$ die Extinktion der in der Lösung vorhandenen einfachen Ionen,

$k_{Ass} \cdot c_{Ass} =$ die Extinktion des Assoziationsproduktes ($PbHal^+$),

$c =$ die Konzentration von gelöstem Bleihalogenid in Mol/Liter,

$k =$ den gemessenen Extinktionskoeffizienten der Lösung.

Wenn in dem Gleichgewicht

$$Pb^{++} + 2Hal^- = PbHal^+ + 1Hal^-$$

β den Bruchteil an Assoziationsprodukten $PbHal^+$ (Assoziationsgrad), $1-\beta = \alpha$ den Bruchteil an abdissoziierten Pb^{++}-Ionen (Dissoziationsgrad) bedeutet, so gilt für die Extinktion des assoziierten Teils der Lösung:

$$k_{Ass} \cdot c_{Ass} = k_{Ass} \cdot \beta \cdot c,$$

und für die Extinktion des dissoziierten Teils:

$$(k_{Pb^{++}} + 2k_{Hal^-})c - \beta(k_{Pb^{++}} + k_{Hal^-})c;$$

also folgt aus Gleichung (III):

$$k = k_{Ass} \cdot \beta + k_{Pb^{++}} + 2k_{Hal^-} - \beta(k_{Pb^{++}} + k_{Hal^-}). \qquad \text{(IV)}$$

Da in Gleichung (IV) für $PbBr_2$ und PbJ_2 alle Grössen, mit Ausnahme von β, bekannt sind, nämlich k_{Hal^-} der Halogenide aus den früheren Arbeiten II und III, $k_{Pb^{++}}$ durch die Messungen an $Pb(ClO_4)_2$ und k_{Ass} durch die Analyse der Mischlösungen $Pb(ClO_4)_2 + PbBr^+$ bzw. $Pb(ClO_4)_2 + PbJ^+$ (vgl. Abschn. IVb), so lässt sich β berechnen.

Für die Analyse wurden die gemessenen Punkte in grossem Massstab aufgetragen und die in den Figuren in verkleinertem Massstab aufgetragenen Kurven, die durch graphische Mittelung der Messpunkte gewonnen wurden, der numerischen Berechnung zugrunde gelegt. Die numerische Rechnung wurde nach Gleichung (II) und (IV) in Abständen von 2 mμ durchgeführt.

Auf diese Weise wurden [nach Gleichung (II)] erstens die (gestrichelten) Absorptionskurven (log k_{Ass}) von reinem $PbBr^+$ und PbJ^+ (Fig. 4, Kurve 5a bzw. 6a) aus $Pb(ClO_4)_2 + PbBr_2$ (Fig. 4, Kurve 5) bzw. aus $Pb(ClO_4)_2 + PbJ_2$ (Fig. 4, Kurve 6) bestimmt. Zum Vergleich sind die Kurven 5a und 6a der Fig. 4 als Kurven 1a in die Fig. 2 bzw. 3 übertragen. Die Kurve von $PbBr^+$ (Fig. 2, Kurve 1a) wurde noch

durch Anschluss des punktierten Kurvenzweiges mittels einer Parallelverschiebung der Kurve 2a ergänzt, die durch Analyse der konzentriertesten $PbBr_2$-Lösung erhalten wurde. Zweitens wurden nach Gleichung (II) die (gestrichelten) Absorptionskurven der reinen Schwermetallkomplexionen in den konzentrierten Alkalihalogenidlösungen berechnet (siehe Fig. 5 bis 9, vgl. Abschn. IVd und IVe).

Nach Gleichung (IV) wurden für die $PbBr_2$- und PbJ_2-Lösungen auf die beschriebene Art die (gestrichelten) Kurven 2a bis 6a der Fig. 2 und die Kurven 2a bis 3a der Fig. 3 aus den gemessenen Kurven 2 bis 6 bzw. 2 bis 3 der betreffenden Figuren gewonnen. Diese Kurven stellen $\log k_{Ass}\,\beta$ dar. Daher bedeutet der Abstand der Kurven 2a bis 6a bzw. 2a bis 3a von der entsprechenden Kurve 1a: $\log k_{Ass}\,\beta - \log k_{Ass} = \log \beta$, d. h. den Logarithmus des Assoziationsgrades.

Zur Analyse der $PbCl_2$-Kurven nach dieser Methode fehlt die Absorptionskurve für das reine $PbCl^+$-Ion. Dafür liegt aber ein gut definierter Schnittpunkt der Kurvenschar von Pb^{++} und $PbCl^+$ vor, da die Cl^--Ionen in diesem Gebiet keine wesentliche Absorption besitzen. Zur Analyse konnte daher folgendes Verfahren angewandt werden. Gleichung (IV) vereinfacht sich wegen der Vernachlässigung der Cl^--Ionenabsorption zu:

$$k = k_{Ass}\beta + k_{Pb^{++}}(1-\beta) \qquad \text{(V)}$$

oder

$$k - k_{Pb^{++}}(1-\beta) = k_{Ass}\beta. \qquad \text{(VI)}$$

Ausser dieser Gleichung mit zwei Unbekannten haben wir noch die Bedingungen, dass 1. die Absorptionskurve von $PbCl^+$ symmetrisch sein wird, wie bei $PbBr^+$ und PbJ^+, und dass 2. für die verschiedenen Verdünnungen die Differenzkurven zwar verschiedene Höhe, aber gleiche spektrale Lage und Form haben müssen. Hierdurch sind die Unbekannten β_1, β_2 ... bei verschiedenen Verdünnungen und die gesuchte Absorptionskurve $\log k_{Ass}$ sogar einfach überbestimmt.

Es wurde nun praktisch so verfahren, dass gemäss Gleichung (VI) von der gemessenen Extinktionskurve für die konzentrierteste $PbCl_2$-Lösung (Fig. 1, Kurve 2, delogarithmiert) die gemessene Kurve von Pb^{++} (Fig. 4, Kurve 4, delogarithmiert) mit variierten Faktoren $1-\beta_1$ auf die oben geschilderte Art abgezogen wurde; es kamen überhaupt nur Faktoren zwischen 0·60 und 0·70 in Frage. Nach der Aufzeichnung der so berechneten Differenzkurven wurde gemäss der obigen Bedingung der Wert für $1-\beta_1$ auf das Intervall zwischen 0·65 und

0·69 beschränkt. Die Veränderung der Differenzkurven mit Änderung des Faktors $1-\beta$ ist wegen der günstigen Form der Kurven ziemlich gross, so dass das Verfahren eine genügende Empfindlichkeit besitzt (über die Fehlergrenzen bei der Bestimmung der Assoziationsgrade vgl. weiter unten). In gleicher Weise wurde auf Grund der gemessenen Extinktionskurve für die zweite Konzentration (Fig. 1, Kurve 3) eine Differenzkurve für $PbBr^+$ mit dem Faktor $1-\beta_2$ zwischen 0·820 und 0·825 ermittelt. Die beste Übereinstimmung dieser beiden Differenzkurven in der Form und der spektralen Lage ergab sich für $1-\beta_1 = 0{\cdot}680$, $\beta_1 = 0{\cdot}320$ (Fig. 1, Kurve 2a) und $1-\beta_2 = 0{\cdot}822$, $\beta_2 = 0{\cdot}178$ (Fig. 1, Kurve 3a). Für Kurve 2a ist $\lambda_{max} = 227$ mμ, die Halbwertsbreite[1]) dieser Bande ist 23·2 mμ. Für Kurve 3a ist in guter Übereinstimmung hiermit $\lambda_{max} = 226{\cdot}5$ mμ, die Halbwertsbreite 22·6 mμ. Aus Kurve 2a ($\log [k_{Ass}\beta_1]$) wurde durch Subtraktion von $\log \beta$ die Kurve des reinen $PbCl^+$ ($\log k_{Ass}$, Kurve 1a) ermittelt, deren linker Zweig, wie zu erwarten ist, durch den gemeinsamen Schnittpunkt geht.

Die Differenzkurven für die folgenden Verdünnungen wurden nun nach dem für $PbBr^+$ und PbJ^+ beschriebenen Verfahren gewonnen. Sie haben nicht ganz die gleiche spektrale Lage und Breite wie die übrigen Kurven. Diese Abweichungen sind aber durch die sich hier infolge der Differenzbildung geltend machenden grossen Fehlergrenze bedingt (vgl. weiter unten).

In der Tabelle 2 sind die nach dem oben beschriebenen Verfahren für die verschiedenen Verdünnungen bestimmten Assoziationsgrade β, welche die Bruchteile von $PbHal^+$ pro Mol gelöstem $PbHal_2$ bedeuten, zusammengestellt (vgl. auch Fig. 12 und 13).

Die Verwertung dieser Assoziationsgrade zur Berechnung 1. der Gleichgewichtskonstanten, 2. der Aktivitätskoeffizienten der Bleihalogenide und schliesslich 3. zur Bestimmung des Normalpotentials von Blei erfolgt in Abschnitt Va bzw. in einer nachstehenden Arbeit[2]).

Zur Beurteilung der Fehlergrenze für die Bestimmung der Assoziationsgrade waren folgende Anhaltspunkte massgebend: Die Absorptionsmessungen der Bleihalogenide wurden, insbesondere in den für die Analyse wichtigen Gebieten, zwecks Erzielung einer geringen Fehlergrenze besonders sorgfältig ausgeführt [möglichst dichte Lage

---

[1]) Unter Halbwertsbreite ist die Breite einer Bande in ihrer halben Höhe zu verstehen, d. h. bei der logarithmischen Auftragung der Kurven bei

$$\log k_{halb} = \log k_{max} - \log 2 = \log k_{max} - 0{\cdot}301.$$

[2]) Z. physikal. Ch. (A) **153**, 376. 1931.

Tabelle 2. **Absorption und Assoziationsgrad der Bleihalogenide in Wasser.**

Konzentration der Lösung (Mol/Liter)	Verdünnung	Assoziationsgrad bestimmt aus Kurve:	λ_{max} von $PbHal^+$ in $m\mu$	$\log k_{max}$	Halbwertsbreite in $m\mu$	Zweites Maximum von $PbHal^+$ in $m\mu$	Assoziationsgrad $\beta: \frac{PbHal^+}{PbHal_2}$	Fehlergrenze in Prozent des Assoziationsgrades
			1. Bleichlorid (Fig. 1).					
0·02769	—	2a	227·0	3·575	23·2	etwa 188	**0·320**[1]	7—10
0·011075	2·5 : 1	3a	226·5	3·320	22·6	—	**0·178**	7—10
0·002769	10 : 1	4a	(224·5)	3·010	etwa 19	—	**0·087**	20—25
0·0009229	30 : 1	5a	(223·5)	2·585	etwa 15	—	**0·033**	20—25
reines $PbCl^+$	—	1a	227	4·070	23·2	—		7—10
			2. Bleibromid (Fig. 2).					
0·02224	—	2a	235·0	3·760	25·6	etwa 203	**0·298**	5—7
0·01112	2 : 1	3a	235·0	3·557	23·2	—	**0·187**	5—7
0·002224	10 : 1	4a	236·5	3·091	24·9	—	**0·0630**	5—8
0·0004448	50 : 1	5a	236·0	2·376	27	—	**0·0123**	7—10
0·00008896	250 : 1	6a	(237·5)	1·680	unbestimmt	—	**0·00248**	20—25
reines $PbBr^+$	—	1a	235·8	4·286	23·0	—		2—4
			3. Bleijodid (Fig. 3).					
0·00117	—	2a	263	3·100	30·0	unbestimmt	**0·0589**	5—7
0·000234	5 : 1	3a	(264)	2·415	30·1	—	**0·0122**	20—25
reines PbJ^+	—	1a	264·5	4·330	28·1	—		2—4

der Messpunkte, Einhaltung günstiger Belichtungszeiten und Sektoröffnungen[2]), mehrmalige Auswertung der photographischen Platten in verschiedenen Zeiträumen]. Wir können daher für die aus den Messpunkten gemittelten Kurven eine Fehlergrenze von höchstens 1 bis 2% für die Extinktionskoeffizienten annehmen. Bei der Bestimmung der Differenzen von Extinktionskoeffizienten ist also mit einer Fehlergrenze von 2 bis 4%, bezogen auf die gemessenen Extinktionskoeffizienten zu rechnen. Die (gestrichelten) Differenzkurven wurden nur soweit bestimmt, dass die Differenz noch grösser als etwa 20% der gemessenen Extinktionswerte blieb. Am linken Ende der Differenzkurven, wo der Abstand von der Kurve der gemessenen Mischlösung besonders gross ist, kann also die Fehlergrenze (nunmehr

[1]) Die letzte Dezimale der Zahlenwerte für den Assoziationsgrad β wurde nur deshalb angeführt, weil gerade diesen Werten die in den Fig. 1 bis 3 aufgezeichneten gestrichelten Kurven zugrunde lagen. [2]) Vgl. H. FROMHERZ, Z. physikal. Ch. (B) 1, 301, Abschn. VI. 1928.

bezogen auf die Differenzkurve) $\frac{100}{20} \cdot 4\% =$ etwa 20% betragen. An denjenigen Stellen, wo wenig von den gemessenen Kurven abzuziehen war, vor allem da, wo sich ausgeprägtes Maximum oder ein sehr flacher Wendepunkt befindet, ist die Fehlergrenze jedoch nur 2 bis 4%, bezogen auf die Differenzkurve. Bei der Bestimmung des Assoziationsgrades addiert sich nun noch die Fehlergrenze für die Absorptionskurve des reinen $PbHal^+$, nämlich 2 bis 4% für $PbBr^+$ und PbJ^+, und 4 bis 6% für $PbCl^+$ wegen der grösseren Fehlergrenze für das zu deren Bestimmung angewandte Verfahren (vgl. S. 341 und 342).

Auf Grund dieser Ausführungen wurden die in Tabelle 2 angegebenen Fehlergrenzen für die Assoziationsgrade (in Prozenten des Assoziationsgrades) berechnet. Als wirklich ungenau zu betrachten sind hiernach nur die Angaben des Assoziationsgrades für die verdünntesten Lösungen von PbJ_2 und $PbBr_2$ und für die beiden letzten Verdünnungen von $PbCl_2$.

Aus der Form der Kurven in Fig. 1 und 2, vor allem bei $PbBr^+$ ist zu erkennen, dass die $PbHal^+$-Ionen ausser dem durch die Messungen deutlich hervortretenden Maximum noch ein zweites weiter im Ultraviolett befindliches Maximum vermutlich von ungefähr der gleichen Höhe[1]) besitzen. Bei $PbBr^+$ dürfte das zweite Maximum schätzungsweise bei 203 mμ, bei $PbCl^+$ (in Analogie zu $PbBr^+$ aus der Lage des Minimums zu schliessen) schätzungsweise bei 188 mμ zu liegen kommen. Bei PbJ_2 ist eine Abschätzung nicht möglich.

Aus dem Auftreten eines zweiten Maximums wird es nun auch verständlich, warum für die Kurvenschar der $PbCl_2$-Lösungen ein Schnittpunkt existiert, bei den $PbBr_2$-Lösungen aber nicht. In dem System $PbCl_2 + H_2O$ kommt nämlich der Schnittpunkt der Absorptionskurven von Pb^{++} und $PbCl^+$ dadurch zustande, dass das Absorptionsmaximum von Pb^{++} ($\lambda = 208{\cdot}5$ mμ) gerade an die Stelle fällt, wo $PbCl^+$ ein Minimum hat (vgl. Fig. 1, Kurve 1a und 6). Bei $PbBr^+$

[1]) Die höchsten bisher gemessenen Absorptionsbanden von einfachen und komplexen anorganischen Ionen haben eine Höhe von $\log k =$ etwa 4·3 (vgl. I, S. 36). Es liegt daher kein Grund vor, für die Extrapolation der zweiten Bande von $PbHal^+$ eine grössere Höhe anzunehmen, abgesehen davon, dass sich eine wesentlich grössere Höhe in den Absorptionskurven der Fig. 2 deutlicher bemerkbar machen müsste. Wie in Abschn. IVd gezeigt wird, wurde allerdings zum erstenmal bei der zweiten Bande der $PbHal_4^{--}$-Ionen eine viermal grössere Höhe $\log k = 4{\cdot}9$ festgestellt; die Ursache wird in Abschn. Vc diskutiert.

fällt aber in die Gegend des Pb^{++}-Maximums schon das zweite Maximum (203 mμ), das zudem noch höher liegt als die Absorptionskurve von $Pb^{++} + 2Br^{+}$ (vgl. Fig. 2, Kurve 1a und 8). Infolgedessen gibt es in dem gemessenen Bereich keinen Schnittpunkt.

d) Extinktionsmessungen an den Komplexlösungen von Bleihalogeniden in Alkalihalogenidlösungen.

Zur Untersuchung kamen die in Tabelle 3 aufgeführten Mischlösungen. Beigefügt sind, soweit aus der Literatur bekannt[1]), die Sättigungskonzentrationen der betreffenden Lösungen. Zum Vergleich wurden auch die von KOCH und POHL gemessenen[2]) Mischlösungen von $PbCl_2$ in KCl-Lösung mit aufgenommen.

Tabelle 3.

Salz		Konzentration der Lösungen (Mol/Liter)		Sättigungskonzentration an $PbHal_2$	Figur	Kurve
		Bleihalogenid	Alkalihalogenid			
$PbCl_2 + KCl$	Urlösung	0·0005774	3·916	0·0232 (20°)	5	3
	Verdünng. d. Urlsg. 2 : 1	0·0002887	1·958	—	5	4
	„ „ „ 5 : 1	0·0001155	0·783	—	5	5
	„ „ „ 10 : 1	0·00005774	0·3916	—	5	6
$PbCl_2 + KCl$ (KOCH)		0·000167	0·67	—	5	7
		0·000167	0·167	—	5	8
		0·000167	0·0167	—	5	9
$PbCl_2 + LiCl$	Urlösung	0·002098	13·377	—	5	1
	Verdünng. d. Urlsg. 3·416 : 1	0·0006139	3·914	—	5	2
$PbBr_2 + KBr$	Urlösung	0·06305	4·201	0·168 (25°)	6	1
	Verdünng. d. Urlsg. 10 : 1	0·006305	0·4201	—	6	2
	Urlösung	0·0009405	4·201	0·168 (25°)	6	3
	Verdünng. d. Urlsg. 2 : 1	0·0004703	2·101	—	6	4
	„ „ „ 5 : 1	0·0001882	0·8402	—	6	5
	„ „ „ 10 : 1	0·00009405	0·4201	—	6	6
	„ „ „ 30 : 1	0·00003135	0·1401	—	6	7
	„ „ „ 100 : 1	0·000009405	0·04201	—	6	8
$PbJ_2 + KJ$		0·05003	3·35	0·0678 (22·5°)	7	1
		0·009267	3·35	—	7	2
$PbCl_2 + KCl + KBr$		0·0002903	$c_{KCl} = c_{KBr} = 2·026$	—	7	3

[1]) Vgl. Anm. 2, S. 329. [2]) Loc. cit., vgl. Abschn. II, S. 325.

Im allgemeinen wurde als Alkalikomponente für die Mischlösungen Kaliumhalogenid verwendet. Nur zur Erzielung besonders hoher Halogenionenkonzentrationen dienten ausserdem noch *LiCl*-Lösungen. Aus den konzentrierten Urlösungen wurden die übrigen Lösungen durch volumetrisches Verdünnen hergestellt (vgl. auch Tabelle 3). Die entsprechenden Kurven sind in Fig. 5 bis 7 aufgetragen (für die Definition des Extinktionskoeffizienten in den Mischlösungen vgl. Abschn. IVa). Die gestrichelten Kurven sind aus den gemessenen Extinktionskurven durch Subtraktion der Halogenionenabsorption nach der im Abschn. IVc beschriebenen Methode gewonnen worden. Sie werden nach Abschn. II durch die Komplexionen hervorgerufen. Aus den Kurven der Fig. 5 bis 7 und aus der Tabelle 4 ist nun das Folgende zu ersehen:

1. In konzentrierten Halogenidlösungen besitzen die Komplexionen zwei scharfe Absorptionsbanden: Eine niedrigere bei längeren Wellen (vgl. Zusammenstellung in Tabelle 4) und eine etwa viermal höhere im entfernteren Ultraviolett. Letztere kommt besonders deutlich zum Vorschein bei dem System mit $PbBr_2$ ($\lambda_{max} = 223\cdot5$ mμ, vgl. Fig. 6, Kurve 1a). Bei $KJ + PbJ_2$ scheint die ihr entsprechende Bande in zwei nahe benachbarte Banden ($\lambda_1 = 272$ mμ, $\lambda_2 =$ etwa 308 mμ, vgl. Fig. 7, Kurve 2a) aufgespalten zu sein (vgl. auch Abschn. Vc). Bei $KCl + PbCl_2$ kommt die entsprechende Bande, wie aus Fig. 5 zu ersehen ist, gerade ausserhalb des gemessenen Bereichs, bei etwa 195 mμ zu liegen.

2. Beim Verdünnen der Lösungen werden die beiden Banden kontinuierlich niedriger. An der bei längeren Wellen liegenden Bande der komplexen Chloride und Bromide (Fig. 5 und 6) ist ausserdem zu ersehen, wie sie dabei breiter wird, und wie sich ihr Maximum kontinuierlich nach Ultraviolett verschiebt, bis sie in die Bande der entsprechenden $PbHal^+$-Ionen (bei 227 bzw. 234 mμ) übergeht (besonders deutlich in Fig. 5 zu sehen, vgl. auch Tabelle 4). Auch bei der zweiten, bei kürzeren Wellen liegenden Bande von komplexem Bleibromid ($\lambda_{max} = 223\cdot5$ mμ) ist deutlich eine Ultraviolettverschiebung zu der zweiten Bande von $PbBr^+$ ($\lambda_{max} =$ etwa 203 mμ) beim Verdünnen der Lösung zu erkennen (vgl. Fig. 6, Kurve 1a und 2a).

3. Trotz der starken Veränderung der Komplexbanden in Lage und Form beim Verdünnen der Lösungen bleibt die Grösse $F = \frac{k_{max} \cdot h}{\lambda_{max}}$, welche der Zahl der Absorptionszentren, also hier

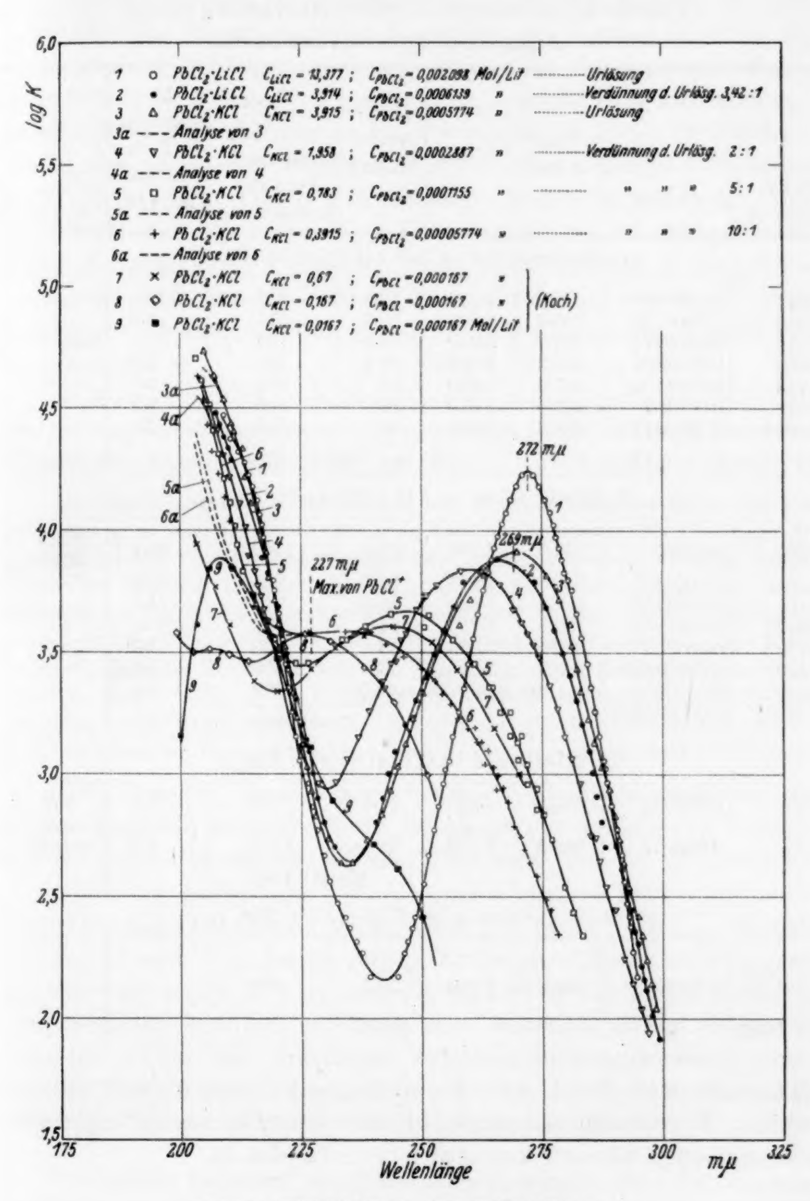


Fig. 5. Bleichlorid in Alkalichloridlösung.

Tabelle 4. **Absorption der Bleihalogenide in Alkalihalogenidlösungen.**

Kurve	Konzentration (Mol/Liter) Alkalihalogenid	Konzentration (Mol/Liter) $PbHal_2$	λ_{max} in mμ	log k_{max}	Halbwertsbreite h in mμ	$F = \frac{k_{max} \cdot k}{\lambda_{max}}$ (Mass für die Zahl der Resonatoren)	Abweichung der F vom Mittel in Proz.	Zweites Maximum λ_{max} in mμ	Zweites Maximum log k_{max}
	1. Bleichlorid in Alkalichlorid (Fig. 5).								
1	13·377	0·002098	272·0	4·244	12·9	832	+ 18·4	—	–
2	3·916	0·0006139	266·0	3·880	23·6	674	— 4·0	—	–
3	3·916	0·0005774	269·0	3·910	24·5	740	+ 5·4	etwa 195	~4·7
4	1·958	0·0002887	260·3	3·842	27·4	731	+ 3·2	—	–
5	0·783	0·0001155	247·0	3·670	36	682	— 3·7	—	–
7	0·67	0·000167	243·0	3·610	38	638	— 9·9	—	–
6	0·3916	0·00005774	236·5	3·590	40	658	— 7·1	—	–
						Mittel: 708			
	2. Bleibromid in Alkalibromid (Fig. 6).								
1	4·201	0·06305	304·0	4·294	17·6	1140	+ 35·7	etwa 223·5	4·91
3	4·201	0·0009405	303·0	4·238	16·7	955	+ 13·7	—	~4·75
4	2·101	0·0004703	297·8	3·939	25·6	748	— 11·0	—	~4·55
5	0·8402	0·0001882	289·1	3·750	34	662	— 20·2	—	–
2	0·4201	0·006305	270·5	3·603	56	830	— 1·2	< 217	< 4·35
6	0·4201	0·00009405	269·2	3·570	58	802	— 4·5	—	–
7	0·1401	0·00003135	etwa 250	etwa 3·55	etwa 55	782	— 6·9	—	–
8	0·04201	0·000009405							
						Mittel: 840			
	3. Bleijodid in Alkalijodid (Fig. 7).								
1	3·35	0·05003	363·5	4·240	24·4	1168	— 1·5	272 und etwa 308	4·64
2	3·35	0·009267	359·5	4·240	25·3	1224	+ 1·5		~4·10
						Mittel: 1186			
	4. Bleichlorid in $KCl + KBr$ (Fig. 7).								
3	$c_{KCl} = c_{KBr} = 2·026$, also $c_{Hal} = 4·052$	0·0002903	291·7	4·060	25·2	992	—	—	–

demnach der Zahl der Komplexionen proportional ist[1]), in weitem Konzentrationsbereich in den betreffenden Komplexsalzlösungen angenähert konstant (vgl. Tabelle 4).

[1]) Vgl. I, S. 31. Diese Formel stellt nur eine erste Näherung für die Zahl der Resonatoren dar. A. Smakula hat eine weitere Näherung angegeben (Z. Physik **59**, 603. 1930), für unsere Übersicht genügt aber die oben angegebene Näherungsformel.

Hierbei bedeutet h die Halbwertsbreite der Banden in Millimikron[2]). Zur Beurteilung der Konstanz von F möge folgende Abschätzung der Fehlergrenze dienen. Für h ist der maximale Fehler 5 bis 10% (1 bis 2 mμ), für k_{max} 5%, für λ_{max} weniger als 0·5% (0·5 mμ). Demnach ist die Fehlergrenze für F etwa 10 bis 15%. In Tabelle 4 finden sich neben den Werten für F die Abweichungen vom Mittel [708 (*Cl*), 840 (*Br*), 1186 (*J*)] in Prozent. Daraus ist zu ersehen, dass im wesentlichen für die höchsten Konzentrationen, wo also ganz definierte Komplexionen vorhanden sind, Abweichungen in dem Sinne vorhanden sind, dass die Zahl der Resonatoren hier etwas grösser ist. Ausserdem ist eine Abstufung von F in der Richtung $Cl \rightarrow Br \rightarrow J$ zu erkennen.

4. Mit steigender Konzentration strebt die spektrale Lage des Bandenmaximums einem Grenzwert zu, der sich durch besondere Schärfe der Bande auszeichnet (vgl. Fig. 5, Kurve 1; Fig. 6, Kurve 1).

Die Verbindungslinie der Maxima in den Kurvenscharen der Fig. 5 und 6 ist näherungsweise eine Hyperbel, deren senkrechte Asymptote die Grenzlage der spektralen Lage darstellt. Da in wässerigen Lösungen niemals schärfere Banden als die (im Grenzfall 12·9 bzw. 17·6 mμ, vgl. Tabelle 4) in den konzentriertesten Lösungen (in Fig. 5 und 6) vorhandenen beobachtet wurden, so ist in diesen Lösungen die Grenzlage praktisch erreicht. Das Auftreten einer hyperbelartigen Kurve bedeutet, dass die Halbwertsbreite der Banden in erster Näherung proportional $\Delta\nu = \nu - \nu_0$ ist, wobei ν_0 die Frequenz der Grenzlage der Bande und ν die Lage der betrachteten Bande darstellt; $\nu - \nu_0$ und damit die Halbwertsbreite h ist demnach der Energiedifferenz der betrachteten Bandenterme angenähert proportional.

Die Tatsache, dass in konzentrierter Alkalihalogenidlösung die Komplexbanden schliesslich eine Grenzlage mit auffallender Bandenschärfe erreichen, deutet auf die Existenz von einheitlichen, koordinativ gesättigten Bleikomplexionen in den konzentrierten Alkalihalogenidlösungen hin (wohl $PbHal_4^{--}$, vgl. auch Abschn. II und Vb). Da die geringe Breite einer Bande ein Kriterium für einen geringen Einfluss der Umgebung auf die für die Bande massgebenden Ionen ist, so kann man weiterhin darauf schliessen, dass die koordinativ gesättigten Bleihalogenidkomplexionen ebenso wie die $PbHal^+$-Ionen, deren Absorptionsbande ebenfalls sehr scharf sind (vgl. Tabelle 2), stabile Verbindungen darstellen.

---

[2]) Über die Definition der Halbwertsbreite h vgl. S. 342. Für diejenigen Kurven, bei welchen wegen zu geringen Hervortretens der Banden eine unmittelbare Abmessung der Halbwertsbreite nicht möglich war, erfolgte eine Abschätzung der Halbwertsbreite durch Verdoppelung der rechten Bandenhälfte.

5. Ein Überblick über die Kurvenschar der komplexen Chloride (Fig. 5) und Bromide (Fig. 6) zeigt, dass von einem gemeinsamen Schnittpunkt der Kurven, wie er bei $PbCl_2$ in Wasser (Fig. 1) vorhanden war, keine Rede ist. Es kann also hier nicht ein einfaches Gleichgewicht zwischen $PbHal_4^{--}$ und $PbHal^+$ bestehen, vielmehr gehen die $PbHal^+$-Ionen mit wachsender Konzentration an Halogenionen anscheinend kontinuierlich über vermutlich instabile und uneinheitliche Zwischenprodukte, welche durch Banden von erheblicher Breite angezeigt sind (vgl. auch Tabelle 4), in die durch die bemerkenswerte Schärfe der Banden ausgezeichneten koordinativ gesättigten Komplexionen über. Ein diskontinuierliches Hervortreten einer scharfen Bande, aus welcher man auf die Bildung von stabilen undissoziierten $PbHal_2$-Molekeln schliessen könnte, ist nicht wahrzunehmen[1]).

6. Für die spektrale Lage und Höhe der Banden kommt es, wenn ein genügender Überschuss an Halogenionen vorhanden ist, in erster Näherung nur auf die Konzentration des Alkalihalogenids, nicht aber auf die Konzentration des Schwermetallhalogenids an. Dies geht aus der angenäherten Übereinstimmung der Kurven 1 und 3 und von 2 und 6 in Fig. 6 ($KBr + PbBr_2$) und der Kurven 1 und 2 in Fig. 7 ($KJ + PbJ_2$) hervor. In diesen Lösungen ist zwar die Konzentration der entsprechenden Alkalihalogenide gleich, aber die Konzentrationen der Schwermetallhalogenide stehen im Verhältnis 67 : 1 ($PbBr_2$), bzw. 5·4 : 1 (PbJ_2) (vgl. Tabelle 3). Dieses Ergebnis steht auch im Einklang mit den Forderungen des Massenwirkungsgesetzes (vgl. Abschn. V b). Ein kleiner Einfluss des Konzentrationsverhältnisses $PbHal_2 : KHal$ besteht darin, dass bei seiner Vergrösserung die Absorptionsbanden

[1]) Es wäre natürlich möglich, den kontinuierlichen Übergang der Absorptionskurve des stabilen Komplexes ($PbHal_4^{--}$) in die Kurve von $PbHal^+$ mit fortschreitender Verdünnung auf das Vorhandensein dazwischenliegender Banden rechnerisch zurückzuführen, deren Höhe von der Konzentration der Lösung abhängt. Man müsste aber zur Anpassung an die gemessenen Kurven im ganzen mindestens vier Banden annehmen, nämlich ausser den sicher bestimmten Banden für $PbHal^+$ und $PbHal_4^{--}$ ($PbCl^+$: 227 mμ, $PbCl_4^{--}$: 272 mμ, $PbBr^+$: 235 mμ, $PbBr_4^{--}$: 304 mμ) mindestens noch zwei neue Banden: für die Chloridlösungen bei etwa 245 und 260 mμ, für die Bromidlösungen bei etwa 260 und 285 mμ; diese könnte man dann Assoziationsprodukten, wie etwa $PbHal_2$ und $PbHal_3^-$ zuordnen. Jedoch möchten wir derartigen Konstruktionen keine grosse Beweiskraft beilegen, ganz abgesehen davon, dass zur vollkommenen Anpassung an die gemessenen Kurven, vor allem beim System $KBr + PbBr_2$, die Annahme von nur zwei neuen Banden kaum genügt.

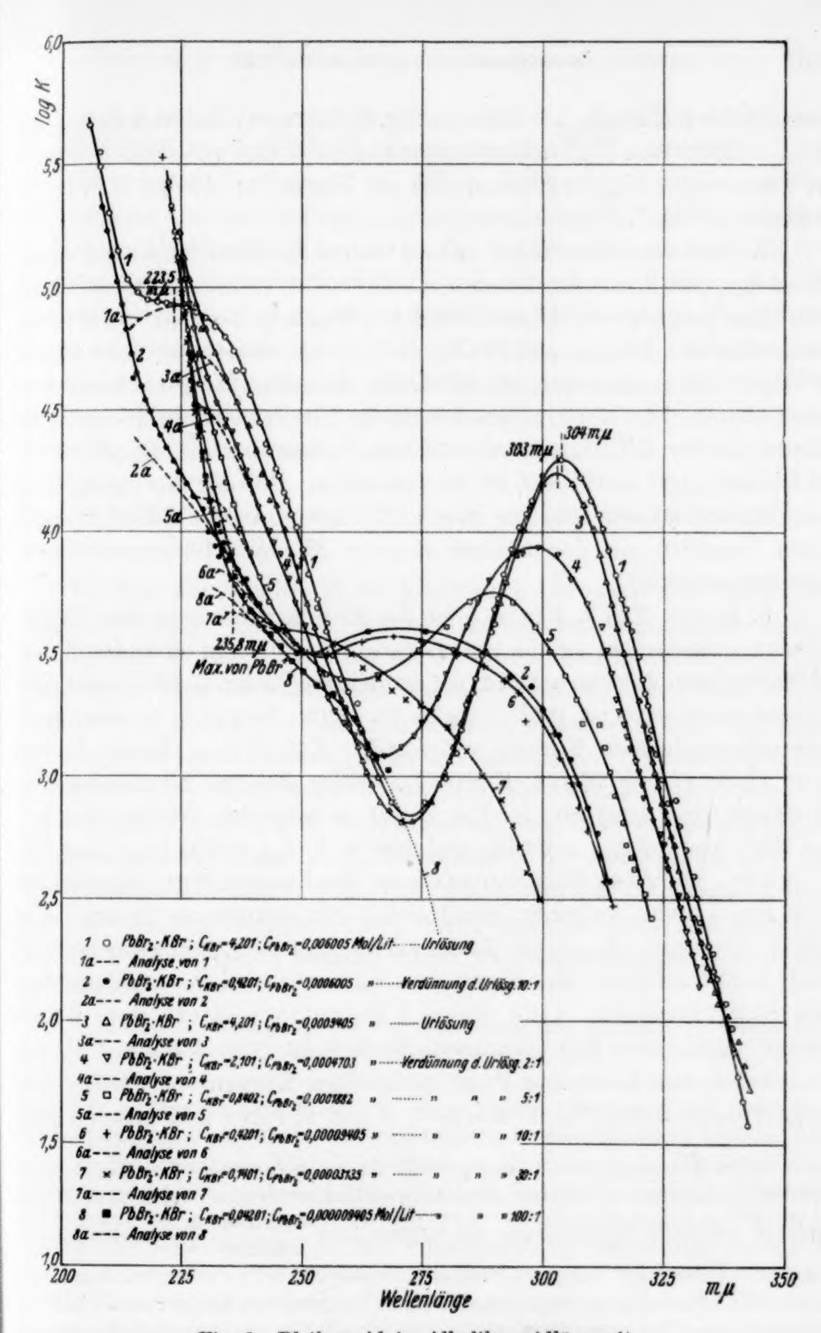


Fig. 6. Bleibromid in Alkalibromidlösung[1]).

---

[1]) In Fig. 6 muss es im Kurvenverzeichnis heissen:
für Kurve 1: $c_{PbBr_2} = 0{\cdot}06305$, nicht $0{\cdot}006005$,
für Kurve 2: $c_{PbBr_2} = 0{\cdot}006305$, nicht $0{\cdot}0006005$.

von $PbBr_2 + KBr$ ($\lambda_{max} = 303$ mμ, Fig. 6, Kurve 3) und von $PbJ_2 + KJ$ ($\lambda_{max} = 359 \cdot 5$ mμ, Fig. 7, Kurve 2) etwas nach Rot verschoben werden ($PbBr_2 + KBr$, $\lambda_{max} = 304$ mμ, Fig. 6, Kurve 1; $PbJ_2 + KJ$: $\lambda_{max} = 363 \cdot 5$ mμ, Fig. 7, Kurve 1)[1]).

7. Auch ein wesentlicher spezifischer Einfluss der Kationen auf die Lage und Form der Banden scheint nicht vorhanden zu sein, wie aus dem Vergleich von Kurve 2 und 3 in Fig. 5 hervorgeht, bei welchen einerseits eine Lösung von $PbCl_2 + LiCl$, andererseits eine Lösung von $PbCl_2 + KCl$ aufgetragen ist, bei denen die Alkalihalogenidkonzentration dieselbe ist. Nur eine unwesentliche Ultraviolettverschiebung der Bande in der $LiCl$-Lösung ($\lambda = 272$ mμ) gegenüber der Bande in der KCl-Lösung ($\lambda = 269$ mμ) ist zu bemerken. Bei der Geringfügigkeit des Effekts können also die Kurven für konzentrierte $LiCl$-Lösungen zum Vergleich mit den übrigen Kurven (für KCl-Lösungen) herangezogen werden[2]).

8. In der Fig. 7, Kurve 3 ist die Extinktionskurve einer Mischlösung aufgetragen, welche eine Lösung von $PbBr_2$ in einer 4·052 mol. Alkalihalogenidlösung enthält, die zu gleichen Teilen aus KCl und KBr zusammengesetzt ist (vgl. Tabelle 3). Zum Vergleich wurden noch die entsprechenden Kurven von $PbCl_2 + KCl$ (Fig. 5, Kurve 3) und von $PbBr_2 + KBr$ (Fig. 6, Kurve 3), welche dieselbe Alkalihalogenidkonzentration besitzen, in Fig. 7 mit aufgetragen [Kurve 4, ($\lambda_{max} = 269 \cdot 0$ mμ, $\log k_{max} = 3 \cdot 910$) und Kurve 5 ($\lambda_{max} = 303 \cdot 0$ mμ, $\log k_{max} = 4 \cdot 238$]. Die Absorptionsbande dieser Mischlösung liegt, wie man aus der Fig. 7 sieht, zwischen den Banden der komplexen Chlorid- und Bromidlösungen ($\lambda_{max} = 291 \cdot 7$ mμ, $\log k_{max} = 4 \cdot 060$), und zwar lässt sie sich nicht additiv aus diesen Absorptionsbanden zusammensetzen; sie stellt vielmehr eine neue Absorptionsbande dar, welche einem gemischten Komplex zuzuschreiben ist (vgl. Abschn. Vc).

9. Die von Koch und Pohl gemessenen Kurven von $PbCl_2 + KCl$ (vgl. Tabelle 3 und Fig. 5, Kurve 7, 8 und 9) fügen sich unseren Mes-

[1]) Die Messungen der Lösungen mit höherer Schwermetallhalogenidkonzentration bei konstant gehaltener Alkalihalogenidkonzentration wurden deshalb ausgeführt, um durch Vergrösserung des Verhältnisses $\frac{c(PbHal_2)}{c(KHal)}$ das zweite im entfernteren Ultraviolett gelegene Maximum deutlicher hervortreten zu lassen, was auch bei $PbBr_2 + KBr$ gelungen ist, wie durch Vergleich von Kurve 1 und 3 in Fig. 6 hervorgeht. [2]) Die konzentrierte Lösung mit $LiCl$ wurde nachträglich angesetzt, um durch Erhöhung der Chlorionenkonzentration näher an die Grenzlage der Komplexbande heranzukommen.

sungen gut an. In Kurve 8 kommt, da die Cl^--Konzentration schon ziemlich klein ist, deutlich die Absorption der Pb^{++}- und $PbCl^+$-Ionen zum Vorschein, allerdings ist die Bande der letzteren wegen des Vorhandenseins halogenreicherer Assoziationsprodukte nach längeren Wellen zu abgeflacht. Kurve 9 in Fig. 5 stimmt im oberen Teil (bis hinab zu $\log k = 3$) weitgehend mit Kurve 4 der Fig. 1 ($PbCl_2$ in Wasser) überein, nach welcher in der entsprechenden Lösung 8·7% $PbCl^+$-Ionen vorhanden sind (vgl. Tabelle 2). Im unteren Teil von Kurve 9 macht sich die Absorption der höheren Assoziationsprodukte bemerkbar. Durch Vergleich von Kurve 4 (Fig. 1) mit Kurve 9 (Fig. 5) lässt sich abschätzen, dass in der Lösung, die der Kurve 9 zugrunde liegt ($c_{PbCl_2} = 1{\cdot}67 \cdot 10^{-4}$, $c_{KCl} = 1{\cdot}67 \cdot 10^{-2}$ Mol/Liter, vgl. Tabelle 3) etwa 80% Pb^{++}-Ionen, 10% $PbCl^+$-Ionen und 10% höhere Assoziationsprodukte vorhanden sind[1]).

10. Eine der Banden in den komplexen Lösungen von $PbJ_2 + KJ$ ($\lambda_{max} = 359{\cdot}5$ mμ; vgl. Fig. 7, Kurve 2) kommt zufällig ungefähr an diejenige Stelle zu liegen, wo auch die J_3^--Ionen eine Bande besitzen (bei 356·5 mμ). Zum einwandfreien Nachweis, ob die betreffende Bande wirklich dem Bleikomplex und nicht dem J_3^- angehört, wurde die für die Messungen nötige KJ-Lösung unter den besonderen Vorsichtsmassregeln (N_2-Atmosphäre) hergestellt, wie es in (I) S. 15 beschrieben wurde, um die Bildung von J_3^- durch Oxydation auf ein Mindestmass zurückzudrängen. Aus der Höhe des J_3^--Maximums in der Absorptionskurve der verwendeten KJ_3-Lösung (vgl. Fig. 7, Kurve 6) war zu erkennen, dass nur ganz geringe Mengen von J_3^- darin enthalten sind, nämlich etwa $2{\cdot}3 \cdot 10^{-6}$ Mol J_3^- pro 1 Mol KJ (über die Abschätzung vgl. I, S. 15).

[1]) In den Absorptionskurven von Bleibromid und Bleijodid in Wasser fällt der langwellige Ast etwas flacher ab, als der entsprechende Ast der reinen $PbHal^+$-Kurve, die aus den Lösungen von $PbHal_2$ in $Pb(ClO_4)_2$ gewonnen wurde (insbesondere bei $PbBr^+$). Das macht sich auch in einem kleinen Unterschied der Halbwertsbreite bemerkbar (vgl. Tabelle 3). Möglicherweise ist das dadurch zu erklären, dass auch in den wässerigen Bleihalogenidlösungen ein geringer Bruchteil aus Assoziationsprodukten mit höherem Halogengehalt besteht. Durch eine Differenzbestimmung der Absorptionskurven von $PbBr^+$ in wässeriger und in $Pb(ClO_4)_2$-Lösung ging jedoch hervor (aus dem Flächeninhalt der Differenzkurve), dass in der konzentriertesten $PbBr_2$-Lösung höchstens 1 bis 2% des gesamten $PbBr_2$-Gehalts der wässerigen Lösung in Form andersartiger Assoziationsprodukte vorhanden sein kann. Wegen der Kleinheit des Effekts war es für die Bestimmung des Assoziationsgrades bei der angegebenen Fehlergrenze nicht angebracht, eine Korrektur anzubringen (vgl. auch Abschn. Va).

Mit dieser KJ-Lösung wurden auch die Komplexlösungen zur Vermeidung von Oxydation in einer Stickstoffatmosphäre hergestellt, die Lösungen waren wie die Lösung von reinem KJ völlig farblos. Würde die hohe Bande bei $\lambda = 359{\cdot}5$ mμ dem J_3^--Ion angehören, so müsste

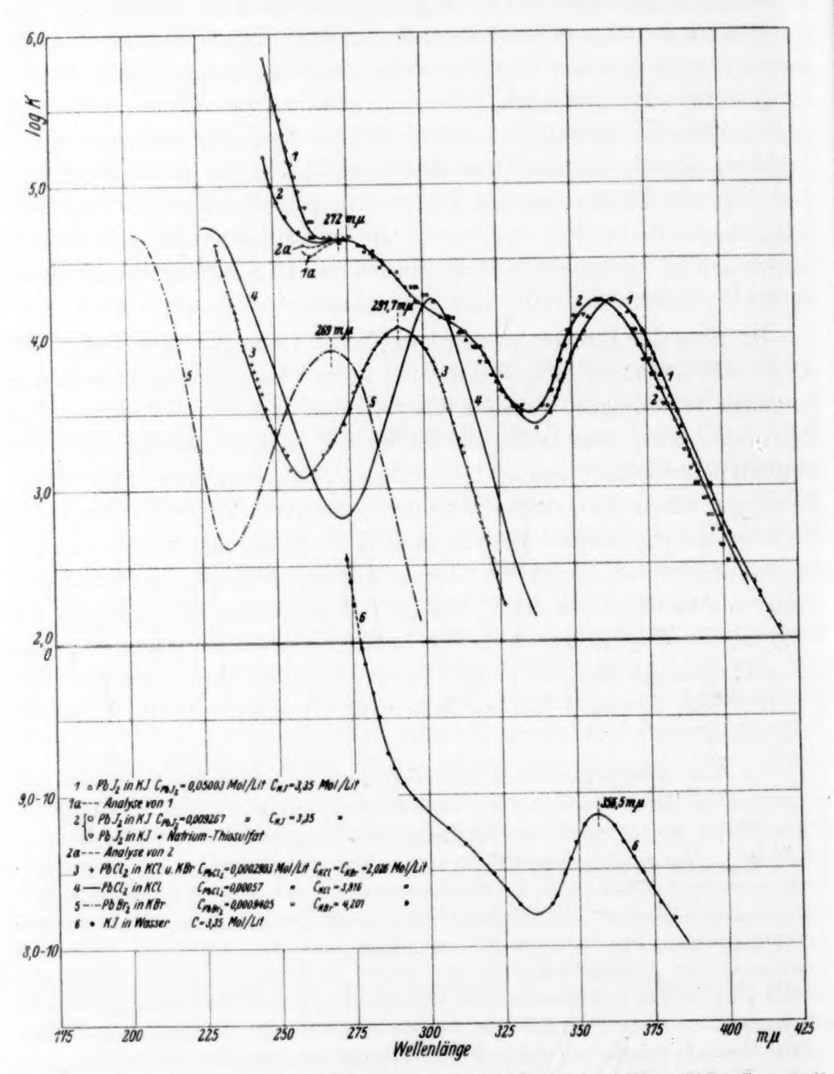


Fig. 7. Bleijodid in Kaliumjodidlösung und Bleichlorid in $(KCl + KBr)$-Lösung[1].

[1]) In Fig. 7 sind oben die Kurvennummern 4 und 5 zu vertauschen.

die Lösung wegen des flacheren Abfalls der J_3^--Absorptionsbande nach längeren Wellen ein gelbbraunes Aussehen haben[1]). Die Subtraktion der KJ-Absorption von der Komplexlösung macht im Extinktionskoeffizienten in der Gegend der Absorptionsbande praktisch gar nichts aus. Zur völligen Sicherheit über die Zuordnung der Bande wurde eine Komplexlösung mit einem 5·4 mal grösserem PbJ_2-Gehalt hergestellt und gemessen (Fig. 7, Kurve 1). Wenn die betreffende Bande dem J_3^--Ion angehören würde, hätte die Höhe der Bande in diesem Falle um $\log k = \log 5{\cdot}4 = 0{\cdot}73$ abnehmen müssen[2]). Wie man aus den Kurven 1 und 2 der Fig. 7 ersieht, ist aber die Höhe der Bande vollkommen konstant geblieben. Ferner wurde eine Probe der komplexen Bleijodidlösung zwecks Entfernung von J_3^- mit Natriumthiosulfat versetzt und die Lösung gemessen. Auch hier zeigt sich keine Änderung in der Höhe der Bande (vgl. Fig. 7, Kurve 2: die mit ▽ bezeichneten Punkte).

Schliesslich lässt auch der Vergleich mit den Absorptionskurven der ähnlich gebauten Reihe der Komplexionen $AgCl_2^-$, $AgBr_2^-$, AgJ_2^- [3]): $\lambda_{\max} = 216{\cdot}2$, bzw. $227{\cdot}5$, bzw. $252{\cdot}0$ mμ eine Absorptionsbande der komplexen Bleijodidlösung in der betreffenden Gegend erwarten: Für $PbCl_4^{--}$ ist $\lambda_{\max} = 272$ mμ, für $PbBr_4^{--} = 303$ mμ. Eine angenäherte Extrapolation durch Vergleich der Bandenabstände der Ag- und Pb-Halogenkomplexe lässt für PbJ_4^{--} erwarten:

$$\lambda_{\max} = 303 + \frac{24{\cdot}5 \times 31}{11{\cdot}3} = 370\ m\mu,$$

während die Messungen 359·5 und 363·5 mμ ergaben (vgl. Tabelle 4).

e) Die Extinktionskurven der Thallohalogenide in Wasser und in Alkalihalogenidlösungen.

In ganz entsprechender Weise wie die Bleihalogenide wurden die Thallohalogenide untersucht. In Tabelle 5 sind die Konzentrationen, Figuren- und Kurvenbezeichnungen der untersuchten Thallosalzlösungen zusammengestellt. Beigefügt wurden, soweit aus der Literatur bekannt[4]), die Sättigungskonzentrationen der betreffenden Lösungen. Ausserdem wurden die von Koch und Pohl (vgl. Abschn. II) untersuchten Absorptionskurven von $TlCl$ und $TlBr$ in Wasser mit aufgenommen.

---

[1]) Vgl. die Untersuchungen über KJ_3 von Chr. Winther (Z. physikal. Ch. 108, 236. 1924). [2]) Vgl. die Definition des Extinktionskoeffizienten in Mischlösungen in Abschn. IVa. [3]) Vgl. I, S. 24. [4]) Vgl. Anm. 2, S. 339.

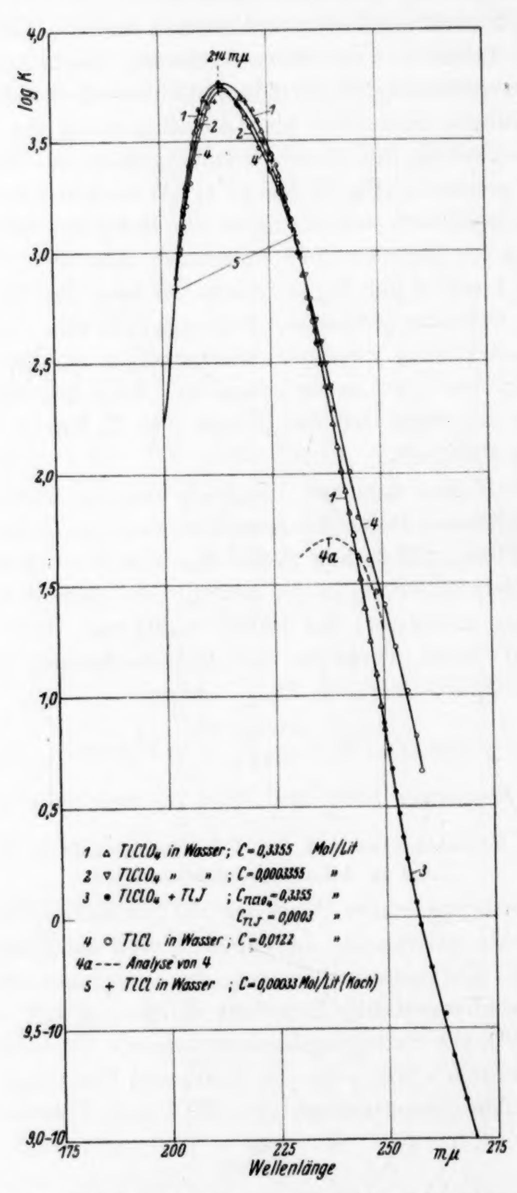


Fig. 8. Thalloperchlorat und Thallochlorid in Wasser.

Tabelle 5.

Salz	Konzentration der Lösungen (Mol/Liter) Thallosalz	Alkalihalogenid	Sättigungskonzentration in Mol/Liter bei 22·5°	Figur	Kurve
$TlClO_4$ in H_2O	0·3355	—	0·549	8	1
	0·0003355	—	—	8	2
$TlCl$ in H_2O	0·01220	—	0·0132	8	4
$TlCl$ in H_2O (Koch)	0·00033	—		8	5
$TlBr$ in H_2O (Koch)	0·001666	—	0·00169	9	1
	0·0006664	—	—	9	2
	0·0006216	—	—	9	3
	0·00029	—	—	9	5
TlJ	0·0001823	—	0·000207	9	6
$TlCl + LiCl$	0·0005902	12·49	—	10	1
$TlCl + KCl$ Urlösung	0·0005316	3·916	Die angegebene Lösung ist gesättigt	10	2
Verdünng. d. Urlsg. 2·5 : 1	0·0002126	1·567	—	10	3
„ „ „ 5 : 1	0·0001063	0·7832	—	10	4
„ „ „ 10 : 1	0·00005316	0·3916	—	10	5
$TlBr + KBr$ Urlösung	0·0004638	4·201	Die angegebene Lösung ist gesättigt	11	1
Verdünng. d. Urlsg. 2 : 1	0·0002319	2·101	—	11	2
„ „ „ 5 : 1	0·00009276	0·8402	—	11	3
$TlJ + KJ$	0·0001659	3·35	Die angegebenen Lösungen sind gesättigt	11	4
$TlJ + TlClO_4$	0·0003	$TlClO_4$: 0·3355		8	3

Die Messergebnisse sind in den Fig. 8, 9, 10 und 11 aufgetragen (vgl. auch Tabelle 6). In Fig. 8 und 9 sind die Absorptionskurven von *TlCl*, *TlBr* und *TlJ* in Wasser zu sehen. Die Messungen von Koch und Pohl an *TlCl* ($\lambda_{max} = 213$ mμ, log $k_{max} = 3·75$) und *TlBr* stehen in guter Übereinstimmung mit unseren Messungen[2]). Zur Deutung der Absorptionsbanden wurde ganz analog wie bei den wässerigen Bleihalogenidlösungen durch Messung der Absorptionskurve von $Tl(ClO_4)$ (Fig. 8, Kurve 1 und 2) die Eigenabsorption des hydratisierten Tl^+-Ions gewonnen. Es besitzt eine Bande bei 214 mμ,

$\log k_{max} = 3{\cdot}755$. Die Absorptionskurve von $Tl(ClO_4)$ bleibt beim Verdünnen (1000 : 1) annähernd konstant (vgl. Fig. 8, Kurve 2). Dies beweist wiederum, dass die Absorption durch die Ionen hervorgerufen wird und nicht etwa durch irgendwelche Assoziationsprodukte von Tl^+ und ClO_4^- bedingt ist. Man sieht in Fig. 8, Kurve 1, 2 und 4, dass die Absorptionskurven von $TlCl$ in Wasser und von Tl^+ der $TlClO_4$-Lösung im Gebiet > 200 mμ, wo die Chlorionen noch keine wesentliche Absorption besitzen, im wesentlichen übereinstimmen. Dementsprechend fallen auch die Absorptionskurven von $TlBr$ und TlJ mit den aus der Absorption von $Tl^+ + Br^-$ bzw. $Tl^+ + J^-$ konstruierten Kurven (Fig. 9, Kurve 2 bzw. 5) grösstenteils zusammen. Daraus folgt also, dass die Thallohalogenide in Wasser fast völlig in Ionen dissoziiert sind, durch welche die Form der Absorptionskurven im wesentlichen bedingt ist. Wie im Falle der Bleihalogenide ist auch hier die Annahme von Koch und Pohl, dass die Absorption in den wässerigen Lösungen von Thallochlorid und Thallobromid im Gebiet > 200 mμ in erster Linie durch undissoziierte Moleküle hervorgerufen wird, nicht gerechtfertigt.

Am unteren Ende des nach längeren Wellen abfallenden Astes der Absorptionskurven ist eine kleine Differenz zwischen der Extinktion der gemessenen Kurven und der aus $Tl^+ + 2Hal^-$ konstruierten Kurve zu bemerken [vgl. Fig. 8, Kurve 4 ($TlCl$), bzw. Fig. 9, Kurve 1 und 2 ($TlBr$), bzw. Fig. 9, Kurve 6 (TlJ)]. Von vornherein könnte man natürlich vermuten, dass diese kleinen Abweichungen am Fusse der Absorptionskurven vielleicht wegen der geringen Höhe der Extinktion daselbst ($\log k = 1{\cdot}5$) und wegen der geringen Konzentration der Thallohalogenide[2]) durch Verunreinigungen bedingt sind, vor allem bei TlJ durch J_3^-. Um zu entscheiden, ob dies der Fall ist, oder ob das Auftreten von Assoziationsprodukten die Ursache ist, müssen wiederum die Absorptionskurven in verschieden konzentrierten Lösungen aufgenommen werden. Bleibt die Absorptionskurve und damit die Abweichung bei allen Konzentrationen konstant, so liegt Ver-

[1]) Über die Umrechnung der von Koch und Pohl angegebenen Extinktionen vgl. S. 329. Für die Konzentration von $TlBr$ gibt Koch an $c = 0{\cdot}00029$ Mol/Liter. Man erhält eine vollständige Übereinstimmung mit unseren Kurven, wenn man statt dessen für $c = 0{\cdot}000247$ Mol/Liter setzt. Das bedeutet nur eine Parallelverschiebung der Kurve von Koch um $\Delta \log k = 0{\cdot}07$ nach oben. [2]) Bei der geringen Löslichkeit der Thallohalogenide in Wasser mussten zur Messung der tieferen Punkte der Kurven Schichtdicken bis zu 50 cm Länge verwendet werden.

unreinigung vor, wird die Abweichung mit grösserer Verdünnung geringer, so ist sie durch Assoziationsprodukte bedingt oder zu mindest mitbedingt. Bei *TlBr* konnten trotz der in Anm. 1 erwähnten Umstände drei Konzentrationen gemessen werden (vgl. Tabelle 5 und Fig. 9, Kurve 1 bis 3). Man kann aus Fig. 9 deutlich ersehen, dass

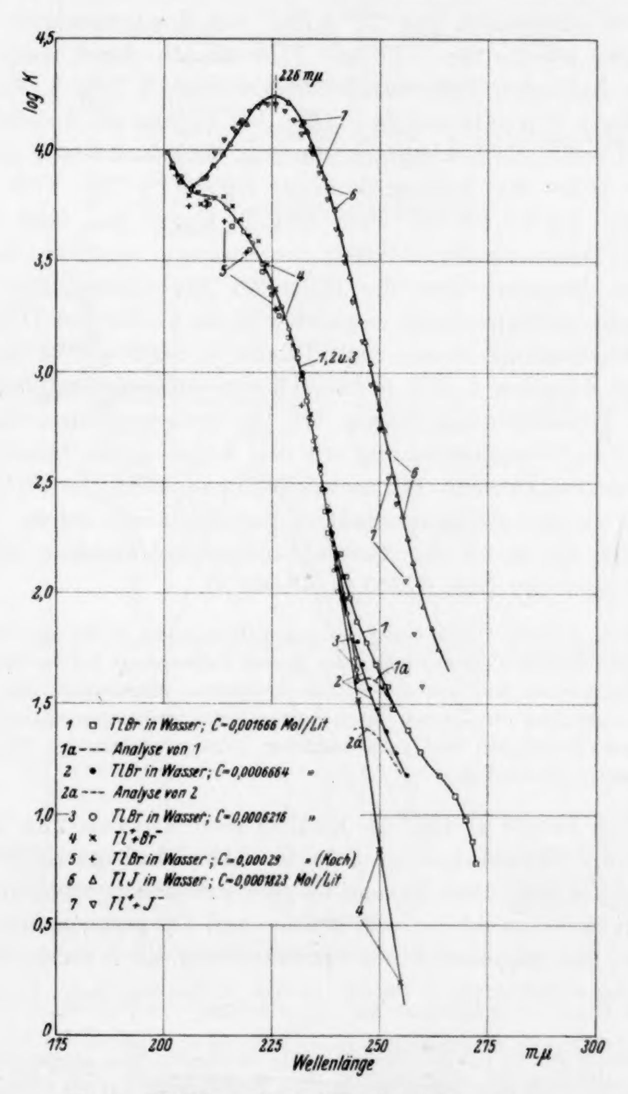


Fig. 9. Thallobromid und Thallojodid in Wasser.

die Abweichung von der Kurve $Tl^+ + Br^-$ mit wachsender Verdünnung kleiner wird. Hiermit ist also bewiesen, dass in den wässerigen Lösungen von *TlBr* — und in Analogie dazu wohl auch bei *TlCl* und *TlJ* — geringe Mengen von Assoziationsprodukten auftreten.

Durch Subtraktion von $Tl^+ + Hal^-$ von den gemessenen Absorptionskurven wurden für *TlCl* und *TlBr* die also durch Assoziationsprodukte bedingten Differenzkurven gewonnen[1]) [Fig. 8, Kurve 4a (*TlCl*), Fig. 9, Kurve 1a und 2a (*TlBr*); bei *TlJ* war die Abweichung zu klein und somit die Fehlergrenze für eine Differenzbildung zu gross]. Aus der Höhe der Differenzkurven: $\log k = 1{\cdot}7$ für *TlCl* (Fig. 8, Kurve 4a), $\log k = 1{\cdot}6$ für *TlBr* (Fig. 9, Kurve 1a), lässt sich die Menge der Assoziationsprodukte in den Lösungen ungefähr abschätzen unter der Annahme, dass die Höhe der Absorptionskurve für die reinen Assoziationsprodukte in gleicher Weise wie für das Tl^+-Ion und für die Thallokomplexionen (vgl. Tabelle 6) $\log k \approx 3{\cdot}75$ ist. Demnach wäre $\Delta \log k \approx 2$, d. h. in diesen fast gesättigten Thallohalogenidlösungen grössenordnungsmässig 1 % des gelösten Salzes assoziiert. Das steht in Übereinstimmung mit den Angaben von ONSAGER und von DAVIES (vgl. Abschn. II), nach denen in gesättigter *TlCl*-Lösung etwa 3 % an Assoziationsprodukten vorhanden sein sollen. Auf die Frage nach der Natur der Assoziationsprodukte kommen wir weiter unten zu sprechen (vgl. S. 365 in Absatz 3).

Zu einer genauen Bestimmung des Assoziationsgrades reicht die Genauigkeit unserer Versuche hier nicht aus wegen der grossen Fehlergrenze bei der Bestimmung der Differenzkurven und wegen der oben erwähnten Möglichkeit, dass die Abweichungen am Fuss der Kurven durch geringe Verunreinigungen mitbedingt sind. Unter diesen Umständen sind ganz besondere Reinigungsmethoden für genauere Bestimmungen erforderlich.

In Fig. 10 und 11 sind die Extinktionskurven für die Lösungen der Thallohalogenide in Alkalihalogenidlösungen aufgezeichnet (vgl. auch Tabelle 6). Wie ersichtlich, treten in diesen Lösungen neue charakteristische Banden auf. Die gestrichelten Kurven gehen aus den gemessenen Absorptionskurven durch Subtraktion der Alkalihalogenidabsorption hervor in der Weise, wie es in Abschn. IVc

[1]) Analog wie es für die Bleihalogenide in Abschn. IVc beschrieben wurde. Die Differenzkurven sind wegen der grossen Fehlergrenze nur als rohe Näherung anzusehen.

beschrieben wurde. Hierbei verschwindet, wie aus Fig. 11, Kurve 4, 4a und 5 zu ersehen ist, das kleine Maximum von *TlJ* in *KJ* bei 357 mμ. Dieses Maximum wird also nur durch die geringe, in der *KJ*-Lösung

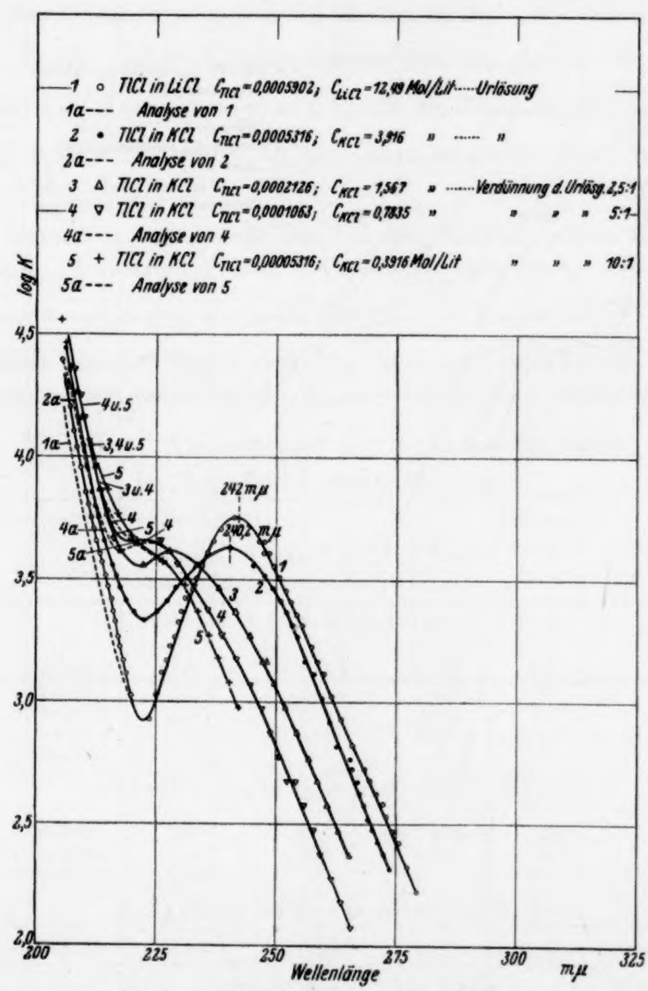


Fig. 10. Thallochlorid in Alkalichlorid.

vorhandene Menge J_3^- vorgetäuscht, im Gegensatz zu der Lösung von PbJ_2 in *KJ*-Lösung, wo ja durch die Subtraktion der *KJ*-Absorption das betreffende Maximum in der komplexen Bleijodidlösung keine merkliche Änderung erfuhr (vgl. Abschn. IVd).

Die Lösungen von Thallohalogenid in Alkalihalogenidlösungen sind den komplexen Bleihalogenidlösungen weitgehend ähnlich:

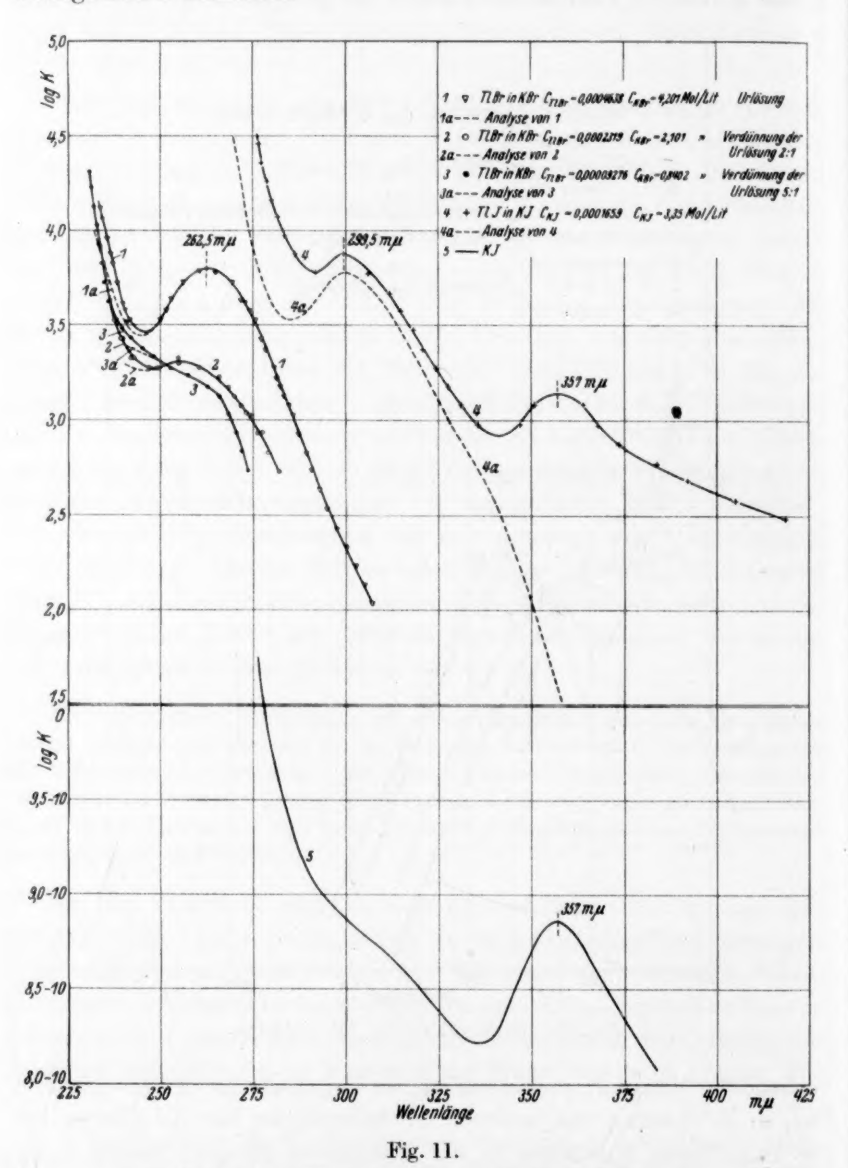


Fig. 11.

Thallobromid und Thallojodid in Alkalihalogenidlösung.

1. Wie bei letzteren schliesst sich an die ausgeprägten Banden je eine wesentlich höhere Absorptionsbande im entfernteren Ultraviolett an, deren Maximum aber nicht zu ermitteln war.

2. Das Abstandsverhältnis der Banden in $\Delta\nu = \Delta\frac{1}{\lambda}$ (Energiemass) hat für die *Tl*- und *Pb*-Komplexbanden fast den gleichen Wert: Für $PbHal_4^{--}$ ist $\frac{\Delta\nu(Br-Cl)}{\Delta\nu(J-Cl)} = \frac{376}{925} = 0{\cdot}42$; für die *Tl*-Lösungen $\frac{\Delta\nu(Br-Cl)}{\Delta\nu(J-Cl)} = \frac{322}{793} = 0{\cdot}41$; für $AgHal_2^-$ ist der entsprechende Wert 0·35, für $PbHal^+$ dagegen nur 0·26.

3. Beim Verdünnen tritt wie bei den Bleihalogeniden eine Verbreiterung, Erniedrigung und Ultraviolettverschiebung der Absorptionsbanden auf, wobei wiederum für $TlCl$ + Alkalichlorid $F = \frac{k_{max} \cdot h}{\lambda_{max}}$ angenähert konstant bleibt (vgl. Fig. 10 und 11 und Tabelle 6). Ein gemeinsamer Schnittpunkt der Kurven ist nicht vorhanden.

Tabelle 6. Absorption der Thallohalogenide in Alkalihalogenidlösungen.

Kurve	Konzentration in Mol/Liter		λ_{max} in mμ	$\log k_{max}$	Halbwertsbreite h in mμ	$F = \frac{k_{max} \cdot h}{\lambda_{max}}$
	TlHal	Alkalihalogenid				
1. Thallochlorid in Alkalichlorid (Fig. 10).						
1	0·0005902	12·49	242·0	3·755	19·3	454
2	0·0005316	3·916	240·2	3·630	26	462
3	0·0002126	1·567	228	3·613	30	540
4	0·0001063	0·7835	223	3·65	22·5	450
5	0·0005316	0·3916	—	—	—	—
2. Thallobromid in Alkalibromid (Fig. 11).						
1	0·0004638	4·201	262·5	3·800	26·5	637
2	0·0002319	2·101	255	3·31	38·5	308
3	0·00009276	0·8402	—	—	—	—
3. Thallojodid in Alkalijodid (Fig. 11).						
4	0·0001659	3·35	299·5	3·778	30	604

Diese Tatsachen sprechen dafür, dass die in den Lösungen von *TlHal* in Alkalihalogenid neu aufgetretenen hohen Absorptionsbanden in entsprechender Weise wie bei den Bleihalogeniden komplexen ($TlHal_3^{--}$)-Ionen zuzuschreiben sind[1]).

[1]) Ob die Thallohalogenidkomplexe in Lösung die Formel $TlHal_3^{--}$, $TlHal_4^{---}$ oder $TlHal_2^-$ haben, soll als nicht sicher bewiesen dahingestellt bleiben.

Bisher wurden in grösserer Zahl nur Thallihalogenidkomplexe in kristallisierter Form isoliert, während von Thallohalogenidkomplexen nur eine Säure von der Zusammensetzung H_2TlCl_3 (vgl. Abschn. II) sicher bekannt ist.

Man könnte von vornherein vermuten, dass die Absorptionsbanden in den Lösungen von *TlHal* in konzentrierten Alkalihalogenidlösungen von undissoziiertem *TlHal* herrühren. Wir halten diese Möglichkeit aus den folgenden Gründen für unwahrscheinlich:

Für das Vorhandensein von Komplexionen spricht ausser der oben erwähnten Analogie der Absorptionskurven zu den komplexen Bleihalogenidlösungen noch die Analogie zu den chemisch ähnlichen Silberhalogeniden, bei welchen in konzentrierten Alkalihalogenidlösungen Komplexionen auftreten, die sich optisch in analoger Weise bemerkbar machen (vgl. I, S. 24) und ausserdem die Tatsache, dass die Löslichkeit von *TlCl* in ganz konzentrierter Alkalichloridlösung wächst: Während die Löslichkeit in einer 3·916 mol. *KCl*-Lösung $5{\cdot}32 \cdot 10^{-4}$ Mol/Liter beträgt, konnten in einer 12·49 mol. *LiCl*-Lösung $5{\cdot}9 \cdot 10^{-4}$ Mol/Liter gelöst werden, ohne dass die Sättigung erreicht wurde (vgl. Tabelle 5).

Gegen das Vorhandensein von undissoziiertem Thallohalogenid spricht folgendes:

1. Im Gaszustand wurden die Absorptionsspektren der undissoziierten Thallohalogenide gemessen[1]). Die maximale Absorption ist daselbst bei $\lambda = 322$ mμ (*TlCl*), $\lambda = 343$ mμ (*TlBr*) und $\lambda = 381$ mμ (*TlJ*). Es wäre zu erwarten, dass in wässeriger Lösung die Banden der undissoziierten Moleküle an der gleichen Stelle liegen, da erfahrungsgemäss beim Lösen oder Verflüssigen von neutralen Molekülen nur ein Unscharfwerden der Banden ohne wesentliche Veränderung in der spektralen Lage der Banden erfolgt, wenn keine besonderen Solvatationseffekte vorliegen (Hydratisierung, Enolisierung usw.). Bekannte und gut untersuchte Beispiele hierfür sind die Halogene, Benzol und Aldehyde[2]).

Andererseits werden die Absorptionsgebiete von undissoziierten Halogenverbindungen bei der Bildung von Komplexionen durch Anlagerung von Halogenionen systematisch nach Ultraviolett verlagert[3]): So z. B. die Banden der Halogenmoleküle bei der Reaktion $Hal_2 + Hal^- = Hal_3^-$:

$$Cl_2: \lambda = 338 \text{ m}\mu,\ Br_2: \lambda = 415 \text{ m}\mu,\ J_2: \lambda_1 = 535 \text{ m}\mu,\ \lambda_2 = 700 \text{ m}\mu$$
$$Cl_3^-: \lambda = 233 \text{ m}\mu,\ Br_3^-: \lambda = 265 \text{ m}\mu,\ J_3^-: \lambda_1 = 290 \text{ m}\mu,\ \lambda_2 = 357 \text{ m}\mu,$$

ebenso die Banden der gasförmigen Silberhalogenide bei der Reaktion

$$AgHal + Hal^- = AgHal_2^-$$

aus dem Gebiet 300 bis 340 mμ[4]) in das Gebiet von 210 bis 240 mμ[5]).

Der Vergleich der oben angegebenen Absorptionsgebiete der gasförmigen Thallohalogenide 320 bis 380 mμ mit den Werten der Tabelle 6 für die Banden im System Alkalihalogenid + *TlHal*: 240 bis 300 mμ zeigt, dass die Verschiebung

---

[1]) K. Butkow, Z. Physik **58**, 232. 1929. [2]) Literatur siehe: H. Ley, Handb. d. Physik **21**, Kap. 1. 1929. Gmelin-Kraut, Handb. d. anorg. Chem., Bd. Chlor. 1927. Landolt-Börnstein, Physikal.-chem. Tabellen **2**. 1923. Erg.-Bd. **1927**. [3]) Literatur und Messungen vgl. I, II und III. [4]) J. Franck und H. Kuhn, Z. Physik **43**, 164. 1927. **44**, 607. 1927. [5]) Vgl. I, S. 24.

durchaus in der gleichen Grössenordnung liegt, wie bei der eben betrachteten Halogenkomplexbildung aus undissoziierten Halogenverbindungen.

2. Nach dem Massenwirkungsgesetz müsste die Bildung von undissoziiertem *TlHal* auch begünstigt werden durch die Lösung von *TlHal* in konzentrierter $TlClO_4$-Lösung. Zur Prüfung eignet sich besonders *TlJ*. Wenn nämlich die Absorptionsbande bei 299·5 mμ, $\log k_{max} = 3{\cdot}78$ in $TlJ + KJ$ von undissoziiertem *TlJ* herrühren würde, müsste man in dem System $TlJ + TlClO_4$ (konzentriert) noch ganz geringe Mengen von undissoziiertem *TlJ* nachweisen können, da die Absorption von $TlClO_4$, wie aus Fig. 8, Kurve 1 zu ersehen ist, erst im entfernteren Ultraviolett bemerkbar wird, so dass sie auch in ganz konzentrierten Lösungen eine Absorptionsbande bei 299·5 mμ nicht verdecken könnte. Es wurde daher von einer Lösung von *TlJ* ($c = 0{\cdot}0003$) in möglichst konzentrierter $TlClO_4$-Lösung ($c = 0{\cdot}3355$, vgl. Tabelle 5) die Absorptionskurve aufgenommen. Infolge dieser „Verunreinigung" mit *TlJ* hätte unter den obigen Annahmen in der Absorptionskurve der $TlClO_4$-Lösung bei 299·5 mμ eine neue Absorptionsbande mit einer Höhe von

$$\log k = 3{\cdot}78 + \log \frac{0{\cdot}0003}{0{\cdot}3355} = 0{\cdot}73$$

auftreten müssen. Wie aus Fig. 8, Kurve 3 zu ersehen ist, stellt jedoch die bis hinunter zu $\log k = 9{\cdot}2 - 10$ gemessene Kurve nur die Fortsetzung der Absorptionskurve von reinem $TlClO_4$ in Wasser dar, ohne dass auf der photographischen Platte eine Andeutung einer bei längeren Wellen gelegenen neuauftretenden Absorptionsbande zu bemerken gewesen wäre.

3. Wenn in den Lösungen ein einfaches Gleichgewicht $Tl^+ + Hal^- = TlHal$ vorhanden wäre, müsste nach den Ausführungen von S. 332 ein gemeinsamer Schnittpunkt der Kurven vorhanden sein. Das ist aber keineswegs der Fall. Wegen der spektralen Lage der Differenzkurven der Thallohalogenide in Wasser (Fig. 8, Kurve 4a; Fig. 9, Kurve 1a und 2a) möchten wir vermuten, dass die in wässeriger Thallohalogenidlösung in geringer Menge vorhandenen Assoziationsprodukte (vgl. S. 360) nicht in undissoziiertem Thallohalogenid bestehen, sondern ebenfalls halogenreichere Thallokomplexionen sind. Für Thallochlorid liegt das Maximum der Differenzkurve bei etwa 237 mμ, für Thallobromid bei etwa 245 mμ, also beide in dem Variationsbereich der entsprechenden Thallokomplexbanden: 240 bis 220 mμ (*Cl*), 260 bis 245 mμ (*Br*); vgl. Fig. 10 und 11 und Tabelle 6. Wegen der auf S. 358 erwähnten Kleinheit der Effekte und wegen der Unmöglichkeit einer näheren Charakterisierung lässt sich dies jedoch aus den vorliegenden Messungen nicht sicher entscheiden. Die von ONSAGER und von DAVIES auf Grund von Leitfähigkeitsmessungen gemachten Angaben über Assoziation in Thallochloridlösungen (vgl. Abschn. II) können nichts über die Art der Assoziationsprodukte aussagen, würden also nicht im Widerspruch zu obiger Vermutung stehen. Ähnliche Verhältnisse liegen auch in wässerigen Kupferchlorid- und Kupferbromidlösungen vor. Für dieselben wurde auf Grund von Absorptionsmessungen gezeigt, dass noch in einer 0·02 mol. Lösung etwa 1 Molproz. des gelösten Salzes, zu $CuHal_4^{--}$ assoziiert, vorhanden ist; vgl. I, S. 22[1]).

[1]) Vorläufige Resultate einer im Gange befindlichen Untersuchung mit E. DOEHLEMANN weisen darauf hin, dass auch in Cadmiumhalogenidlösungen ähnliche Verhältnisse vorliegen.

V. Diskussion der Ergebnisse.

a) Abhängigkeit der Assoziation der Bleihalogenide in wässeriger Lösung von der Konzentration.

Für das Assoziationsgleichgewicht $Pb^{++} + Hal^- = PbHal^+$ hat das Massenwirkungsgesetz folgende Gestalt:

$$\frac{(Pb^{++}) \cdot \gamma_{Pb^{++}} \cdot (Hal^-) \cdot \gamma_{Hal^-}}{(PbHal)^+ \cdot \gamma_{PbHal^+}} = K, \qquad \text{(I)}$$

wobei die eingeklammerten Grössen die Konzentration in Mol/Liter, γ die Aktivitätskoeffizienten der Ionen[1]) darstellen. In den wässerigen Bleihalogenidlösungen von der Konzentration c (Mol/Liter) gilt für die Ionenkonzentrationen:

$$(Pb^{++}) = c(1-\beta), \; (Hal^-) = c(2-\beta), \; (PbHal^+) = c\beta, \qquad \text{(II)}$$

worin β den Assoziationsgrad darstellt.

Aus (I) und (II) folgt:

$$\frac{(1-\beta)(2-\beta)}{\beta} = \frac{1}{c} \cdot \frac{\gamma_{PbHal^+}}{\gamma_{Pb^{++}}\, \gamma_{Hal^-}} \cdot K \qquad \text{(III)}$$

$$\log \frac{(1-\beta)(2-\beta)}{\beta} = \log \left(\frac{\gamma_{PbHal^+}}{\gamma_{Pb^{++}} \cdot \gamma_{Hal^-}} \cdot K \right) - \log c. \qquad \text{(IV)}$$

Aus Gleichung (III) und (IV) ist zu ersehen, dass $\frac{(1-\beta)(2-\beta)}{\beta}$ als Funktion von $\frac{1}{c}$ aufgetragen für kleine Konzentrationen, wo $\lim\limits_{c=0} \frac{\gamma_{PbHal^+}}{\gamma_{Pb^{++}} \cdot \gamma_{Hal}} = 1$ wird, eine Gerade sein muss, welche für die verschiedenen Halogenide verschiedene Neigung besitzt, für $\log \frac{(1-\beta)(2-\beta)}{\beta}$ als Funktion von $\log c$ aufgetragen, ergeben sich daher für die verschiedenen Salze Kurven, die alle zueinander bis zur zweiten Näherung[2]) parallel sein müssen, und die für kleine Konzentrationen in parallele Gerade mit der Neigung $-45°$ übergehen. Die Abstände der Kurven stellen die Logarithmen der Verhältnisse der Gleichgewichtskonstanten K dar, unter der bis zur zweiten Näherung richtigen Annahme, dass die Produkte der Ionenaktivitätskoeffizienten für die verschiedenen Lösungen die gleichen Werte haben.

Die letztbeschriebene Art der Auftragung ist daher zur Prüfung und zur graphischen Ausgleichung unserer in Tabelle 2 zusammen-

[1]) Bezeichnungsweise nach LEWIS-RANDALL, Thermodynamik. [2]) Bis zur ersten Näherung ohne Berücksichtigung von Aktivitätskoeffizienten ($\gamma = 1$), bis zur zweiten Näherung bei Berücksichtigung von Aktivitätskoeffizienten ohne spezifische Differenzierung derselben für Ionen mit gleich grosser Ladung.

gestellten Messresultate besonders geeignet. Sie ist in Fig. 12 ausgeführt. Die Übereinstimmung mit den obigen Ausführungen ist offensichtlich. Die Kurven sind parallel und ihre Neigung ist bei kleinen Konzentrationen −45°.

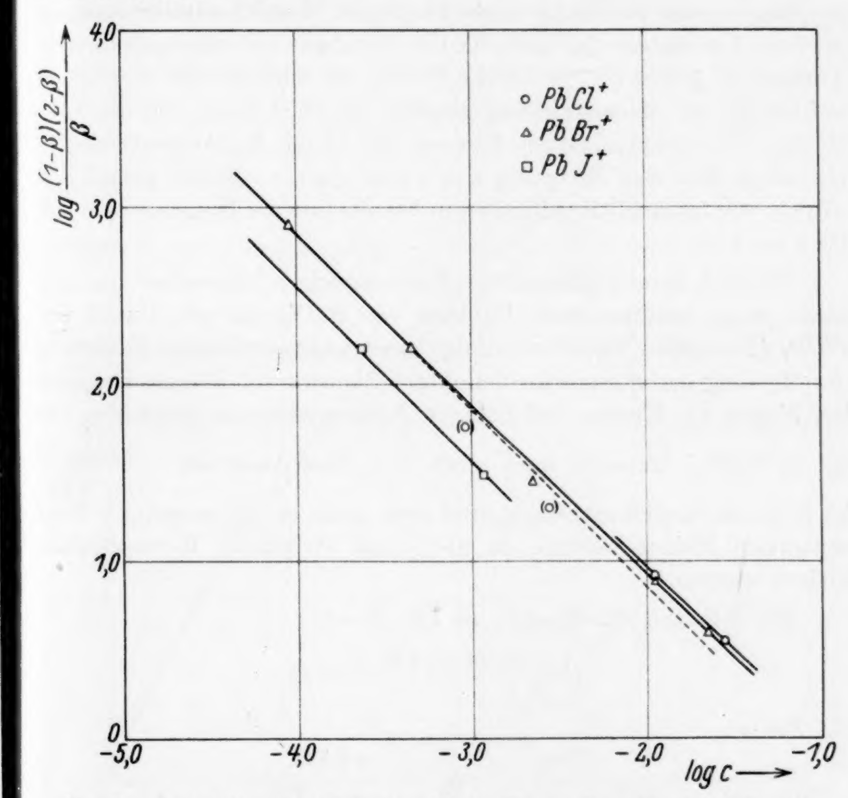


Fig. 12. Assoziation der Bleihalogenide in Wasser (logarithmische Kurve).

Das letztere experimentelle Ergebnis, das in erster Näherung unabhängig von irgendwelchen Voraussetzungen über die Art des Assoziationsgleichgewichts[1]) ist, stellt den unmittelbaren

[1]) Würde für das Assoziationsgleichgewicht z. B. gelten: $Pb^{++} + 2Hal^- = PbHal_2$, d. h. würden also für ein Mol gebildetes Assoziationsprodukt nicht ein, sondern zwei Mol Hal^- verschwinden, so hätte man das allerdings bei der Kurvenanalyse in Gleichung (IV) S. 340 zu berücksichtigen [statt: $-\beta(k_{Pb^{++}} + k_{Hal^-})$ würde es heissen: $-\beta(k_{Pb^{++}} + 2k_{Hal^-})$]. Da jedoch die Extinktion der Halogenionen in unserem Falle in dem für die Bestimmung des Assoziationsgrades wichtigen Spektralbereich

Beweis für die früher (vgl. S. 338) auf indirektem Wege begründete Annahme dar, dass die Assoziation in wässerigen Bleihalogenidlösungen durch die Gleichung $Pb^{++} + Hal^{-} = PbHal^{+}$ bestimmt wird, und dass daher die Zuordnung der Absorptionsbanden für die Lösungen richtig ist. Würden nämlich halogenreichere Assoziationsprodukte für das Gleichgewicht massgebend sein, würde z. B. gelten $Pb^{++} + 2Hal = PbHal_2$, so müssten wie man leicht auf Grund des Massenwirkungsgesetzes einsehen kann, die der Gleichung (IV) entsprechenden Kurven für kleine Konzentrationen in Geraden mit der Neigung $\alpha = -63{\cdot}5^{\circ}$ ($\mathrm{tg}\,\alpha = -2$) übergehen, und nicht, wie tatsächlich gefunden, in Gerade mit der Neigung $\alpha = -45^{\circ}$ ($\mathrm{tg}\,\alpha = -1$).

Wirklich heraus fällt aus den Kurvenzweigen, abgesehen von zwei nicht genau bestimmbaren Punkten von $PbCl_2$, nur ein Punkt von $PbBr_2$ ($\beta = 0{\cdot}063$), vielleicht infolge eines unkontrollierten Fehlers in der Messung der entsprechenden Absorptionskurve. Wie zu erwarten ist, biegen die Kurven bei höheren Konzentrationen gegenüber der (gestrichelten) Geraden nach oben ab. Der Ausdruck $\frac{\gamma_{PbHal^{+}}}{\gamma_{Pb^{++}} \cdot \gamma_{Hal^{-}}}$ ist ja konzentrationsabhängig, und zwar muss er mit steigender Konzentration kleiner werden, da die γ mit steigender Konzentration kleiner werden.

Der Abstand der Kurven ist für $Cl-Br$:

$$\Delta \log \frac{(1-\beta)(2-\beta)}{\beta} = 0{\cdot}038,$$

für $Br-J$:

$$\Delta \log \frac{(1-\beta)(2-\beta)}{\beta} = 0{\cdot}315.$$

Daraus folgt:

$$K_{PbCl_2} : K_{PbBr_2} : K_{PbJ_2} = 2{\cdot}225 : 2{\cdot}066 : 1.$$

Unter den gegebenen Umständen war es nicht schwer, durch die Punkte, die in Fig. 12 eingezeichneten Kurven zu ziehen. Die Werte für $\log \frac{(1-\beta)(2-\beta)}{\beta}$ dieser Kurven dienen nun zur Berechnung der gemittelten Kurven für $\beta = f(c)$, die in Fig. 13 eingetragen sind.

---

gering ist, ist diese geringe Abhängigkeit der Werte für β von der Art des Assoziationsgleichgewichts in erster Näherung zu vernachlässigen und für die obige Beweisführung bedeutungslos.

Man sieht deutlich die befriedigende Anpassung der Kurven an die Messwerte. Den mittleren Fehler für die Kurven der Fig. 13 schätzen wir auf 5 bis 8 % in β[1]).

In den (bei 25°) gesättigten Bleihalogenidlösungen ist nach Fig. 13 der Bruchteil an $PbHal^+$ bei $PbCl_2$ 38·4 % (Konzentration der ge-

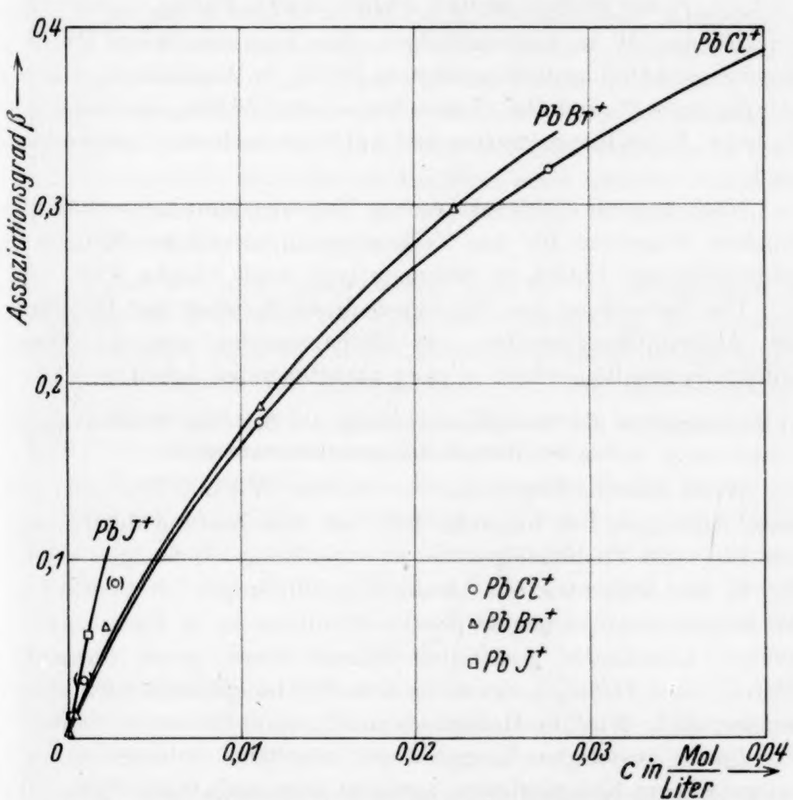


Fig. 13. Assoziationsgrad ($\beta_{(PbHal^+)}$) der Bleihalogenide in Wasser.

sättigten Lösung $c = 0{\cdot}039$ Mol/Liter), für $PbBr_2$ 33 % ($c = 0{\cdot}0264$ Mol/Liter), für PbJ_2 8 % ($c = 0{\cdot}00165$). Diese Werte stehen in bemerkens-

[1]) Wir vermuten, dass innerhalb dieser Fehlergrenze die β-Kurven in Fig. 13 eher etwas zu tief als zu hoch liegen, da, wie in der Anm. 1, S. 353 ausgeführt wurde, in den wässerigen Lösungen der Bleihalogenide möglicherweise noch geringe Mengen höherer Assoziationsprodukte vorliegen, die bei der Berechnung der Assoziationsgrade nicht berücksichtigt wurden und die eine Korrektur bis zu 5 % in β bei den höheren Konzentrationen bedingen können.

werter Übereinstimmung mit den von v. ENDE auf Grund von Gefrierpunkts- und Löslichkeitsmessungen errechneten Daten, soweit man das unter den bei v. ENDE nötigen Annahmen erwarten kann. Er gibt an (vgl. Abschn. II):

für $PbCl_2$: 43·7% $PbCl^+$, 6·2% $PbCl_2$,
für $PbBr_2$: 34·95% $PbBr^+$, 4·08% $PbBr_2$.

Hierbei ist zu berücksichtigen, dass man den bei v. ENDE angegebenen Anteil an undissoziiertem $PbHal_2$ in Wirklichkeit dem vollständig in Pb^{++}- und Hal^--Ionen dissoziierten $PbHal_2$ zurechnen muss, da bei v. ENDE Konzentration und Aktivität noch nicht unterschieden sind.

Nach unseren spektroskopischen Befunden sind keine charakteristischen Anzeichen für das Vorhandensein merklicher Mengen von undissoziiertem $PbHal_2$ zu erkennen (vgl. auch Abschn. Vb).

Die Verwertung der Ergebnisse dieses Kapitels zur Berechnung der Aktivitätskoeffizienten von Bleihalogeniden und des Normalpotentials von Blei erfolgt in einer nachstehenden Arbeit[1]).

b) Abhängigkeit der Komplexsalzbildung der Blei- und Thallohalogenide von der Gesamt-Halogenidkonzentration.

Wenn man die Ergebnisse von Abschn. IVd und IVe zusammenfasst, kann man sich folgendes Bild von dem Zustand der Lösungen von Blei- und Thallohalogeniden in Alkalihalogenidlösungen machen:

In den konzentrierten Alkalihalogenidlösungen (> 4 norm.) sind die Schwermetallhalogenide praktisch vollständig in Form von definierten, koordinativ gesättigten Komplexionen gelöst (vermutlich $PbHal_4^{--}$ und $TlHal_3^{--}$), die durch scharfe Absorptionsbanden charakterisiert sind. Wird die Halogenidkonzentration kleiner, so werden die koordinativ gesättigten Komplexionen abgebaut, es bilden sich auch halogenärmere Komplexionen, zunächst aber noch in der Weise, dass alles Schwermetallhalogenid komplex gebunden bleibt, also noch keine merkliche Mengen von Schwermetallionen auftreten. Dieser Vorgang äussert sich darin, dass die Banden niedriger und breiter werden, und kontinuierlich nach Ultraviolett in der Richtung zu den Absorptionsbanden der einfachen Schwermetall- und Halogenionen hinkonvergieren, dass aber der Flächeninhalt der Absorptionsbanden, der für die Zahl der Absorptionszentren massgebend ist, annähernd konstant bleibt. Ist die Halogenionenkonzentration genügend klein geworden,

[1]) H. FROMHERZ, Z. physikal. Ch. (A) **153**, 376. 1931.

so wird der Flächeninhalt der Banden je nach der Beständigkeit des komplexen Zustands — bei den Thallohalogeniden früher (bei $c_{Hal^-} \approx 0{\cdot}8$ bis 1 norm., vgl. Fig. 5 und 6), bei den Bleihalogeniden später (bei $c_{Hal^-} \approx 0{\cdot}4$ norm., vgl. Fig. 10 und 11) — kleiner, und es macht sich die Eigenabsorption der Schwermetallionen in steigendem Masse bemerkbar, der Komplexzustand wird also aufgehoben. Hierbei kommt es bei den Bleihalogeniden zu einem definierten diskontinuierlichen Gleichgewichtszustand zwischen Pb^+ und $PbHal^+$ und Hal^-. Bei den Thallohalogeniden macht sich ein ähnliches Zwischenstadium nicht bemerkbar. Auch ist weder bei den Bleihalogeniden noch bei den Thallohalogeniden ein diskretes Auftreten einer scharfen Bande wahrzunehmen, aus welcher man auf die Bildung von stabilen, undissoziierten Molekülen schliessen könnte.

Wegen der oben geschilderten, ganz kontinuierlichen Veränderung des komplexen Zustands mit Veränderung der Konzentration ist es nicht möglich, aus den Absorptionsbanden die Abhängigkeit der Konzentration der Komplexionen von der Konzentration an Halogenid quantitativ zu berechnen. Nur soviel kann man aus den Versuchen erkennen, dass das Gleichgewicht in den komplexen Lösungen im wesentlichen nur von der Konzentration der Halogenionen abhängig ist, wenn diese in genügendem Überschuss vorhanden sind. Dies steht im Einklang mit den Forderungen des Massenwirkungsgesetzes. Es hat z. B. für $PbHal_n^- = PbHal_{n-1}^- + Hal^-$ die Gestalt:

$$\frac{(PbHal_{n-1}^-)\cdot(Hal^-)}{PbHal_n^-} = K.$$

Das Verhältnis der Konzentrationen an Komplexionen hängt also, wie man aus der obigen Formel sieht, nur von der Konzentration (genauer gesagt: Aktivität) der Halogenionen ab.

Der oben erwähnte spektroskopische Befund, dass die Bleihalogenidkomplexe beständiger sind als die Thallohalogenidkomplexe, steht im Einklang mit den Löslichkeitsmessungen, wonach das Löslichkeitsminimum der Bleihalogenide in Alkalihalogeniden bei geringeren Halogenidkonzentrationen liegt als bei den Thallohalogeniden.

Die Bildung von Blei- und Thallohalogenidkomplexen beim Lösen von Blei- und Thallohalogeniden in Alkalihalogenidkristallen und ihre Beziehungen zu den Alkalihalogenidphosphoren wird an anderer Stelle diskutiert[1]).

[1]) H. Fromherz, Z. Physik 68. 1931.

c) Bemerkungen über die Lage und Zuordnung der Absorptionsbanden.

Überblickt man das in den früheren Arbeiten[1]) und in der vorliegenden Arbeit enthaltene Material über die Absorptionsbanden von einfachen Ionen und von Schwermetallkomplexionen, so scheinen sich folgende Regelmässigkeiten ableiten zu lassen:

A. Für die Reihenfolge in der spektralen Lage der ersten ultravioletten Absorptionsbanden in wässeriger Lösung ergibt sich nachstehende Ordnung:

1. Schwermetallkationen:

	Cd^{++}[2])	Cu^{++}[3])	Pb^{++}	Ag^{+}	Tl^{+}
Lage der Absorptionsbanden λ_{max} in $m\mu$:	$\ll 200$	< 200	208·5	209·7 (Doppelbande)	214

2. Halogenionen:

	Cl^{-}	Br^{-}	J^{-}
Lage der Absorptionsbanden λ_{max} in $m\mu$:	181	190 195	194 226

3. Koordinativ gesättigte Komplexionen ($MeHal_n^-$):

λ_{max} in $m\mu$		Cd^{++}	Ag^{+}		Tl^{+}	Cu^{++}	Pb^{++}
a)	Cl^{-}	< 200	216	Doppelbande	242	259	272
b)	Br^{-}	217	227·5	Doppelbande	262·5	293	304
c)	J^{-}	etwa 240	252	Doppelbande	299·5	—	363·5

Beim Vergleich der drei Reihen mit den Zusammenstellungen unter 1. und 2. lässt sich folgende Regelmässigkeit erkennen:

α. Beim Übergang der einfachen Ionen in Komplexionen bleibt die Reihenfolge in der spektralen Lage von λ_{max} der ersten Absorptionsbanden erhalten:

1. In der vertikalen Richtung: $Cl < Br < J$;
2. in der horizontalen Richtung: $Ag^{+} < Tl^{+}$;
3. in der horizontalen Richtung: $Cd^{++} < Cu^{++} < Pb^{++}$.

Die Reihenfolge der Absorptionsbanden der Halogenionen und Halogenverbindungen in der vertikalen Richtung steht in Übereinstimmung mit der von Fajans (loc. cit.) aus refraktometrischen Daten gefundenen Reihenfolge in der Deformierbarkeit der Halogenionen $Cl < Br < J$[4]).

[1]) G. Scheibe, loc. cit. Ferner in I, II und III. [2]) Die Daten für die Cadmiumsalze sind vorläufig und noch unveröffentlicht. [3]) Die schwache, schon teilweise im Ultrarot liegende Absorptionsbande ($\lambda_{max} > 800\ m\mu$) des hydratisierten Cupriions, welche die Blaufärbung verdünnter Cuprisalzlösungen hervorruft und deren Höhe nur etwa $^1/_{500}$ der ersten ultravioletten Absorptionsbande beträgt, blieb unberücksichtigt. [4]) In diesem Zusammenhange machte uns Herr Prof. Fajans darauf aufmerksam, dass seiner Meinung nach die von Ephraim untersuchten Rotverschiebungen der Spektrallinien von Praseodym, Neodym und Samarium bei der Bildung der Halogenide und zwar der Stärke nach in der Reihenfolge $F < Cl < Br < J$ im Zusammenhang stehen mit der in gleicher Weise abgestuften Deformierbarkeit der Halogenionen. Vgl. F. Ephraim und R. Bloch, Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**, 65. 1928. E. Ephraim und P. Rây, Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**, 1509, 1520, 1639. 1929. Die Elektronenhüllen der Halogenionen gewinnen infolge ihrer Deformation in steigendem Masse Einfluss auf die Elektronenzustände der seltenen

β. Bei den zweiwertigen Metallkationen ist die Verschiebung von λ_{max} der Komplexe gegenüber λ_{max} der entsprechenden hydratisierten Metallionen grösser als bei den einwertigen.

B. An die ersten Absorptionsbanden der Komplexionen, die eine Höhe von $\log k \sim 4$ besitzen, schliessen sich wesentlich höhere Absorptionsbanden an, die in der Nähe der Banden der Halogenionen liegen. Bei den Bleihalogeniden ist es möglich, das Verhältnis ihrer Höhe zu der der ersten Absorptionsbanden abzuschätzen, nämlich bei $PbCl_2 > 3:1$, bei $PbBr_2$ 4 : 1, bei PbJ_2 3·2 : 1, wenn man bei PbJ_2 die beiden nahe benachbarten Banden, die sich an die erste Absorptionsbande anschliessen, zusammenfasst (vgl. weiter unten). Die grosse Höhe der Bande ist insofern bemerkenswert, als Derartiges bisher nur bei komplizierten organischen Farbstoffen beobachtet wurde. Beim Verdünnen der Lösungen sinken diese Banden rascher ab, als die bei längeren Wellen gelegenen. Beide konvergieren schliesslich gegen die zwei Banden der $PbHal^+$-Ionen hin.

C. Schliesslich sei noch hingewiesen auf die S. 355 und 363 herangezogene Regelmässigkeit in der Abstufung der Abstände zwischen dem ersten Absorptionsmaximum der Chlor-, Brom- und Jodkomplexe: $\Delta\lambda_{max}(Br - Cl) < \Delta\lambda_{max}(J - Br)$ und auf die S. 364 näher erläuterte Beobachtung, dass die Absorptionsmaxima von undissoziierten Halogenverbindungen Cl_2, Br_2, J_2, $AgHal$ usw. bei der Bildung von Komplexionen durch Anlagerung von Halogenionen (Cl_3^-, Br_3^-, J_3^-, $AgHal_2^-$ usw.) systematisch nach Ultraviolett verschoben werden.

Die unter A und B skizzierten Regelmässigkeiten scheinen auf folgende Erklärungsmöglichkeit hinzuweisen:

Die ersten Absorptionsbanden entstehen aus den Absorptionsbanden der Metallionen, die zweiten aus den Absorptionsbanden der Halogenionen in der Weise, dass bei ihrer Koppelung zu Komplexionen die Eigenfrequenzen „verstimmt“ werden, d. h. in unserem Beispiel stets verringert werden. Hierdurch wird 1. die unter A erläuterte Konstanz in der Reihenfolge der spektralen Lage der Banden verständlich, 2. ist danach die ungewöhnliche Höhe der zweiten Banden darauf zurückzuführen, dass sie durch die drei bis vier im Komplex enthaltenen deformierten Halogenionen verursacht werden. Mit dieser Auffassung steht 3. im Einklang, dass bei den $PbHal^+$-Ionen die ersten und zweiten Absorptionsbanden annähernd die gleiche Höhe haben, 4. dass die zweite Bande beim Bleijodidkomplex aufgespalten ist, entsprechend der Tatsache, dass die Bande des Jodions aufgespalten ist: $\Delta\lambda_{max} = 32$ mμ[1]), und weiter 5. die bei dem Mischkomplex: $PbBr_nCl_n^-$ (vgl. S. 352) gemachten Beobachtungen: Die Tatsache, dass hier eine einheitliche Absorptionsbande vorhanden ist, die zwischen der ersten Absorptionsbande des Bleichlorid- und des Bleibromidkomplexes zu liegen kommt, spricht dafür, dass hier die Absorptionsbande des Pb^{++}-Ions eine, durch die angelagerten Br^-- und Cl^--Ionen hervorgerufene, mittlere Verstimmung

Erden, insbesondere auf die für die Farbe massgebenden inneren Schalen. Danach würden also die Farbeffekte der Halogenide der seltenen Erden in ähnlicher Weise zu erklären sein wie die Farben der Nickel- und Kupferhalogenide (K. Fajans, Z. Krist. **66**, 321. 1928).

[1]) G. Scheibe, loc. cit. Bei der Cl^--Bande ist eine Aufspaltung nicht zu erkennen, bei der Br^--Bande ist sie sehr klein; $\Delta\lambda_{max} = 5$ mμ.

erfahren hat. Würde die erste Absorptionsbande einem deformierten Halogenion oder einem Absorptionszentrum angehören, das einer engen homöopolaren Bindung *Pb—Hal* zuzuschreiben ist, und das man also dann nicht eindeutig dem Pb^{++}-Ion zuordnen könnte, so müsste in dem Mischkomplex die erste Absorptionsbande in zwei benachbarte (*Pb—Br* und *Pb—Cl*) aufgespalten sein. Schliesslich ist in diesem Zusammenhang noch 6. die früher[1]) erwähnte Beobachtung anzuführen, dass die bei den Silberhalogenidkomplexen beobachtete erste Absorptionsbande genau wie die Absorptionsbande des Silberions eine Doppelbande darstellt. Allerdings schienen uns seinerzeit andere Beobachtungen bei der Untersuchung der Silberhalogenidkomplexe mit W. Menschick gegen eine Zuordnung der ersten Absorptionsbanden zu einem durch die Bindung mit Halogenionen deformierten Silberion zu sprechen (vgl. I, S. 38). Jedoch scheinen uns heute diese Bedenken nicht mehr ganz stichhaltig zu sein.

Wir sind uns jedoch darüber klar, dass die Ausführungen und Vorstellungen dieses letzten Kapitels *Vc* nur eine, den bisherigen Resultaten angepasste, mögliche Erklärung darstellen und keineswegs beweisend sind oder gar quantitative Schlussfolgerungen erlauben. Wir werden nach Erweiterung des bisher noch zu begrenzten Tatsachenmaterials später darauf zurückkommen.

VI. Zusammenfassung.

1. Nachdem in früheren Arbeiten systematisch die Lichtabsorption der Alkali- und Erdalkalihalogenide (Kationen mit Edelgascharakter) in Abhängigkeit von der Konzentration gemessen worden war, wurden in entsprechender Weise die Absorptionsverhältnisse der Blei- und Thallohalogenide (Kationen ohne Edelgascharakter) untersucht. Dieselben stellen typisch schwache bzw. mittelstarke Elektrolyte dar, was man schon früher auf Grund von osmotischen und elektrischen Messungen festgestellt hatte.

2. Zu diesem Zweck wurden die Extinktionskurven folgender Salze in wässeriger Lösung bei verschiedenen Konzentrationen durchgemessen:

a) Einfache Lösungen: $Pb(ClO_4)_2$, $PbCl_2$, $PbBr_2$, PbJ_2, $TlClO_4$, $TlCl$, $TlBr$, TlJ.

b) Komplexe Lösungen: $LiCl + PbCl_2$, $KCl + PbCl_2$, $KBr + PbBr_2$, $KJ + PbJ_2$, $KCl + KBr + PbCl_2$, $Pb(ClO_4)_2 + PbBr_2$, $Pb(ClO_4)_2 + PbJ_2$, $LiCl + TlCl$, $KCl + TlCl$, $KBr + TlBr$, $KJ + TlJ$, $TlClO_4 + TlJ$.

3. In wässerigen Bleihalogenidlösungen besteht ein Gleichgewicht $Pb^{++} + Hal^- = PbHal^+$.

Es konnte die Abhängigkeit des Assoziationsgrades von der Konzentration quantitativ bestimmt werden (vgl. Fig. 12 und 13).

[1]) Vgl. I, S. 38.

Für die Gleichgewichtskonstanten ergab sich:

$$K_{PbCl_2} : K_{PbBr_2} : K_{PbJ_2} = 2{\cdot}225 : 2{\cdot}066 : 1.$$

In wässerigen Thallohalogenidlösungen macht sich erst in ziemlich gesättigten Lösungen das Auftreten geringer Mengen (etwa 1%) von Assoziationsprodukten bemerkbar, deren Charakter nicht sicher festgestellt werden konnte; vermutlich bestehen sie aus Komplexionen.

4. In ganz verdünnten wässerigen Blei- und Thallohalogenidlösungen setzen sich die Absorptionskurven aus der Eigenabsorption der hydratisierten Metall- und Halogenionen zusammen.

5. In Gegenwart von überschüssigem Alkalihalogenid bilden sich in Blei- und Thallohalogenidlösungen mit wachsender Halogenidkonzentration in steigendem Masse Komplexionen von uneinheitlicher Zusammensetzung ($PbHal_n^-$ bzw. $TlHal_n^-$). Erst bei hoher Halogenidkonzentration gehen die verwaschenen und wenig charakteristischen Absorptionsbanden der komplexen Lösung kontinuierlich in scharfe, einheitliche Absorptionsbanden über, die durch die Bildung einheitlicher, koordinativ gesättigter Halogenokomplexionen bedingt sind.

6. Es wird die Lage und Zuordnung der Komplexbanden diskutiert.

Wir gestatten uns, Herrn Prof. Dr. K. Fajans für sein wohlwollendes Interesse sowie für die uns zur Verfügung gestellten Mittel des Instituts ergebenst zu danken.

Die Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft hat durch Überlassung von Apparaten und Zuwendung von Mitteln die Durchführung dieser Untersuchung ermöglicht, wofür auch an dieser Stelle gedankt sei.

Zu Dank verpflichtet sind wir weiterhin der I. G. Farbenindustrie, Abteilung Agfa, insbesondere Herrn Prof. Dr. J. Eggert, für die entgegenkommende Überlassung wertvollen Plattenmaterials.

Zum Schluss erlaubt sich der eine von uns (Kun-Hou Lih), dem Unterrichtsministerium der Provinz Chekiang in China für die Gewährung eines Staatsstipendiums ganz ergebenst zu danken.

München, Chem. Laborat. d. Bayer. Akad. d. Wiss., Physikal.-chem. Abt.

Über die Aktivitätskoeffizienten der Bleihalogenide und über das Normalpotential von Blei.

Von

Hans Fromherz.

(Eingegangen am 29. 12. 30.)

Die spektroskopische Bestimmung der Assoziation der Bleihalogenide zu $PbHal^+$-Ionen in Wasser ermöglichte es, aus den experimentell bestimmten „scheinbaren" Aktivitätskoeffizienten der Bleihalogenide die wahren Aktivitätskoeffizienten zu berechnen; hiermit wurden sodann die älteren, unsicheren Berechnungen des Normalpotentials von Blei korrigiert.

I. Einleitung.

Die Aktivitätskoeffizienten der Bleihalogenide in wässeriger Lösung von verschiedener Konzentration wurden auf Grund von Messungen der EMK und der Löslichkeit bisher unter der Annahme der vollständigen Dissoziation berechnet[1]). Aus der Tatsache, dass die auf diese Weise erhaltenen Werte im Vergleich zu den Aktivitätskoeffizienten der entsprechenden starken Elektrolyte, z. B. $BaCl_2$, auffallend gering sind, zog man den Schluss, dass die Bleihalogenide ziemlich schwache Elektrolyte sein müssen; nach der Theorie von Debye-Hückel sollten nämlich die Aktivitätskoeffizienten dieser Salze bei vollständiger Dissoziation in erster Näherung bei gleicher Ionenstärke übereinstimmen.

Wir können nun aus den „scheinbaren" Aktivitätskoeffizienten der Bleihalogenide auf Grund der Kenntnis des jeweiligen Assoziationsgrades in Abhängigkeit von der Konzentration[2]) die wahren Aktivitätskoeffizienten berechnen und mit den Aktivitätskoeffizienten der Erdalkalihalogenide vergleichen. Die Definitionen werden im folgenden Abschnitt gegeben.

---

[1]) Vgl. Lewis-Randall, Thermodynamik (deutsche Ausgabe), 1927. S. 390.
[2]) H. Fromherz und K.-H. Lih, Z. physikal. Ch. (A) **153**, 321. **1931**; im folgenden zitiert mit IV.

II. Definitionen.

Die Aktivität eines starken Elektrolyten ist definiert durch

$$a_2 = a_+^{\nu_+} \cdot a_-^{\nu_-}; \quad a_\pm = a_2^{\frac{1}{\nu}}. \tag{I}$$

Hierbei bedeutet:

a_2 = Aktivität des gelösten Stoffes,
a_+ und a_- = Ionenaktivitäten,
$a_\pm$ = mittlere Ionenaktivität,
ν_+ und ν_- = Zahl der positiven und negativen Ionen, in die ein Salzmolekül beim Lösen zerfällt,
$\nu = \nu_+ + \nu_-$.

Wenn m die Molarität der Lösung (Mol/1000 g Wasser) ist, so gilt für den Aktivitätskoeffizienten eines Ions:

$$\gamma_+ = \frac{\text{Aktivität}}{\text{Ionenmolarität}}, \tag{II}$$

also für vollständig dissoziierte Elektrolyte:

$$\gamma_+ = \frac{a_+}{m \cdot \nu_+}; \quad \gamma_- = \frac{a_-}{m \cdot \nu_-}. \tag{IIa}$$

Aus Gleichung (I) und (II) folgt für den mittleren Aktivitätskoeffizienten der Ionen eines Salzes:

$$\gamma = (\gamma_+^{\nu_+} \cdot \gamma_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu}} = \left[\left(\frac{a_+}{m \cdot \nu_+}\right)^{\nu_+} \cdot \left(\frac{a_-}{m \cdot \nu_-}\right)^{\nu_-}\right]^{\frac{1}{\nu}} = \frac{a_\pm}{m(\nu_+^{\nu_+} \cdot \nu_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu}}}. \tag{III}$$

γ ist die am häufigsten zur Anwendung kommende Grösse; für sie benutzt man im allgemeinen die Bezeichnung: Aktivitätskoeffizient des Salzes. Wir haben uns hierbei der von G. N. LEWIS und M. RANDALL eingeführten Bezeichnungsweise angeschlossen.

Für kleine Konzentrationen fällt m (Mol/1000 g Wasser) mit c (Mol/Liter) zusammen. Aus m berechnet sich die Ionenstärke μ:

$$\mu = \frac{1}{2} \sum^i m_i z_i^2, \tag{IV}$$

wobei z_i die Zahl der Elementarladungen eines Ions von der Molarität m_i angibt. Bei vollständiger Dissoziation wird also:

$$\mu = \frac{m}{2} (\nu_+ z_+^2 + \nu_- z_-^2). \tag{V}$$

Für die Erdalkali- und Bleihalogenide wird $\nu_+ = 1$, $\nu_- = 2$, $z_+ = 2$, $z_- = 1$, $\nu = 3$. Der Aktivitätskoeffizient der Erdalkalihalogenide bzw.

der scheinbare Aktivitätskoeffizient der Bleihalogenide wird daher nach Gleichung (I) und (III):

$$\gamma = \frac{a_2^{\frac{1}{3}}}{m \cdot 4^{\frac{1}{3}}}. \qquad \text{(VI)}$$

Der wahre Aktivitätskoeffizient $\bar{\gamma}$ der Bleihalogenide, die nach der Gleichung $Pb^{++} + Hal^{-} = PbHal^{+}$ assoziiert sind, wird entsprechend Gleichung (III) definiert durch:

$$\bar{\gamma} = (\gamma_{Pb^{++}} \cdot \gamma^2_{Hal^-})^{\frac{1}{3}}. \qquad \text{(III a)}$$

Für seine Bestimmung gelten die aus den voranstehenden Gleichungen folgenden Beziehungen:

$$\left.\begin{aligned} a_2 = a_+ \cdot a_-^2 = 4\, m^3 \gamma^3 &= m_{Pb^{++}} \cdot \gamma_{Pb^{++}} \cdot m^2_{Hal^-} \cdot \gamma^2_{Hal^-} \\ = \bar{\gamma}^3 \cdot m_{Pb^{++}} \cdot m^2_{Hal^-} &= \bar{\gamma}^3 \cdot m^3 (1-\beta)(2-\beta)^2; \end{aligned}\right\} \qquad \text{(VII)}$$

$\bar{\gamma}$ berechnet sich demnach aus der aus Gleichung (VII) hervorgehenden Gleichung.

Hierin bedeutet:

$m = c =$ die Molarität der $PbHal_2$-Lösung[1]),
$\beta =$ Bruchteil von assoziierten ($PbHal^+$)-Ionen,
$m \cdot (1-\beta) =$ wahre Konzentration von Pb^{++}-Ionen,
$m \cdot (2-\beta) =$ wahre Konzentration an Hal^--Ionen.

Aus (VII) folgt also als Beziehung zwischen γ (scheinbar) und $\bar{\gamma}$ (wahr):

$$\bar{\gamma} = \frac{\gamma}{\sqrt[3]{(1-\beta)\left(1-\frac{\beta}{2}\right)^2}}. \qquad \text{(VIII)}$$

III. Berechnung der Aktivitätskoeffizienten.

Genaue Bestimmungen des scheinbaren Aktivitätskoeffizienten liegen bisher nur für $PbCl_2$ vor. Sie beruhen auf Messungen von Konzentrationsketten[2]) in der Zelle $Pb_xHg \mid PbCl_2 \mid AgCl_{(\text{fest})} \mid Ag$. Der Berechnung liegt $E^0 = 0{\cdot}1263$ Volt für das Normalpotential von Pb/Pb^{++} zugrunde. Neuerdings haben Scatchard und Tefft[3]) mittels einer geeigneteren Extrapolation auf unendliche Verdünnung für $E^0 = 0{\cdot}1267$ Volt gefunden; hierdurch werden die Werte von Carmody etwas korrigiert.

[1]) Für die Bleihalogenide kann man m (Mol/1000 g) = c (Mol/Liter) gleich setzen. Der Fehler ist auch für die konzentrierteste Lösung kleiner als 0·5%. [2]) W. R. Carmody, J. Am. chem. Soc. 51, 2905. 1929. [3]) G. Scatchard und R. F. Tefft, J. Am. chem. Soc. 52, 2272. 1930.

In der Tabelle 1 sind die Werte für die Aktivitätskoeffizienten von $BaCl_2$[1]) und die scheinbaren Aktivitätskoeffizienten γ von $PbCl_2$ für verschiedene Konzentrationen nach den Angaben von SCATCHARD und TEFFT und weiter die nach Gleichung (VIII) berechneten wahren Aktivitätskoeffizienten $\bar{\gamma}$ für $PbCl_2$ bei den entsprechenden Konzentrationen aufgeführt; die jeweiligen Assoziationsgrade β wurden der Fig. 13 aus der Arbeit mit K.-H. LIH (IV) entnommen[2]).

Zur Beurteilung der Fehlergrenze bei der Berechnung der Aktivitätskoeffizienten ist folgendes zu bemerken:

Der Ausdruck $\sqrt[3]{(1-\beta)\left(1-\frac{\beta}{2}\right)^2}$ in Gleichung (VIII) hat einen Maximalfehler von 2 bis 3 %, wenn β einen Fehler von 5 bis 8 % besitzt. Die scheinbaren Aktivitätskoeffizienten von $PbCl_2$ dürften einen maximalen Fehler von 2 bis 3 %, die Aktivitätskoeffizienten von $BaCl_2$ einen Fehler von 1 % besitzen. Beim Vergleich der Aktivitätskoeffizienten von $BaCl_2$ mit den von uns berechneten wahren Aktivitätskoeffizienten von $PbCl_2$ hat man also einen Fehler von 5 bis 7 % für die vier letzten Konzentrationen der Tabelle 1 mit in Kauf zu nehmen.

---

[1]) G. N. LEWIS und G. A. LINHART, J. Am. chem. Soc. **41**, 1951. 1919. W. W. LUCASSE, J. Am. chem. Soc. **47**, 743. 1925. H. S. HARNED und G. ÅKERLÖF, Physikal. Z. **27**, 411. 1926. Zur Berechnung der wahren Aktivitätskoeffizienten von $PbCl_2$ wurden gerade die Aktivitätskoeffizienten von $BaCl_2$ lediglich deshalb herangezogen, weil Ba das im periodischen System dem Pb am nächsten stehende Erdalkalielement ist. Die Auswahl ist für unsere Betrachtungen bedeutungslos, da z. B. der Unterschied zwischen den Aktivitätskoeffizienten von $BaCl_2$ und $CaCl_2$ bei den von uns betrachteten Höchstkonzentrationen (0·04 mol.) nur $\Delta\gamma = 0{\cdot}026$ beträgt, also innerhalb der für unsere Rechnung angegebenen Fehlergrenze liegt (vgl. weiter unten).

[2]) Wegen der Assoziation ist die Ionenstärke in den $PbCl_2$-Lösungen nicht ganz gleich derjenigen in den $BaCl_2$-Lösungen von der gleichen Konzentration. Die Ionenstärke der $PbCl_2$-Lösungen berechnet sich auf Grund von Gleichung (IV) zu:

$$\mu = \frac{1}{2}\,[m(1-\beta)2^2 + m\beta + m(2-\beta)] = m(3-2\beta); \tag{IX}$$

da für den starken Elektrolyt $BaCl_2$ die Ionenstärke $\mu = 3m$ ist, erhält man die Molarität m' der $BaCl_2$-Lösung mit der gleichen Ionenstärke wie die der $PbCl_2$-Lösung:

$$m'_{BaCl_2} = \frac{3-2\beta}{3}\cdot m_{PbCl_2}. \tag{X}$$

Die Aktivitätskoeffizienten von $BaCl_2$ bei m' sind für die drei letzten Konzentrationen in Tabelle 1 gegenüber den angegebenen Werten um 0·01 bis 0·03 vergrössert. Die Aktivitätskoeffizienten sind bei 25° gemessen worden, unsere Absorptionskurven zur Gewinnung von β bei 21° bis 24°; der Fehler ist zu vernachlässigen.

Tabelle 1. Vergleich der wahren Aktivitätskoeffizienten von *BaCl* und $PbCl_2$.

$m = c$	β	$\gamma\ (PbCl_2)$ (gemessen)	$\bar{\gamma}\ (PbCl_2)$	$\gamma\ (BaCl_2)$ gemessen)	Unterschied von $\bar{\gamma}\ (PbCl_2$ und $\gamma\ (BaCl_2)$ in Proz.
0·0001	0·003	0·958	0·960	0·961	—
0·0002	0·006	0·939	0·943	0·947	—
0·0005	0·013	0·902	0·910	0·918	—
0·001	0·024	0·859	0·87	0·889	— 2
0·002	0·044	0·803	0·83	0·850	— 2·5
0·005	0·096	0·704	0·75	0·784	— 4
0·01	0·166	0·612	0·69	0·723	— 4·5
0·02	0·266	0·497	0·61	0·647	— 6
0·03905	0·384	0·413	0·56	0·573	— 2·3

Aus der Tabelle 1 ersieht man, dass die Werte für $\gamma\ (BaCl_2)$ und $\bar{\gamma}\ (PbCl_2)$ innerhalb der Fehlergrenze übereinstimmen. Hierdurch ist zunächst am Beispiel des $PbCl_2$ gezeigt, dass in verdünnter wässeriger Lösung (in unserem Falle $c < 0{\cdot}04$ mol.) die wahren Aktivitätskoeffizienten eines schwachen Elektrolyten in erster Näherung mit denen bei starken Elektrolyten beobachteten und auch nach der Debye-Hückelschen Theorie berechneten übereinstimmen. Dasselbe gilt, wie in Abschn. V gezeigt wird, auch für $PbBr_2$ und PbJ_2.

Die zwar innerhalb oder an der Fehlergrenze liegende, aber doch systematische kleine Abweichung der von uns berechneten Aktivitätskoeffizienten von $PbCl_2$ ($\bar{\gamma}$) von den Aktivitätskoeffizienten von $BaCl_2$ (γ) könnte folgende Ursache haben:

1. Wahrscheinlich ist in dem Wert für das Normalpotential Pb/Pb^{++}, bei dessen Berechnung eine Extrapolation auf unendlich verdünnte Lösungen notwendig ist, und auf dem die Berechnung der scheinbaren Aktivitätskoeffizienten beruht, noch ein kleiner Fehler vorhanden, der die systematische Abweichung bedingt. Hierfür sprechen vor allem die Ausführungen im Abschn. V; danach besteht diese Abweichung für $PbBr_2$ und PbJ_2 nicht.

2. Die früher[1]) erwähnte Möglichkeit, dass bei der Berechnung des Assoziationsgrades noch eine Korrektur wegen der Existenz geringer Mengen höherer Assoziationsprodukte anzubringen ist, würde für die Aktivitätskoeffizienten $\bar{\gamma}$ der letzten vier Konzentrationen eine Korrektur von maximal + 2% bedingen.

3. Schliesslich könnte man vermuten, dass die Ionenaktivität des nichtedelgasähnlichen Pb^{++}-Ions schon in diesen kleinen Konzentrationen[2]) etwas kleiner ist, als die der entsprechenden edelgasähnlichen Erdalkaliionen. Dagegen sprechen aber neuere Resultate von La Mer und Goldmann[3]). Sie fanden für den Aktivitäts-

---

[1]) Vgl. IV, S. 353, Anm. 1. [2]) Über die Verwendung von Ionenaktivitäten in diesen Konzentrationen vgl. die Bemerkung auf S. 384. [3]) V. K. la Mer und F. H. Goldmann, J. Am. chem. Soc. 52, 2791. 1930.

koeffizienten von $Pb(JO_3)_2$ in 0·1 mol. $NaNO_3$-Lösung (Löslichkeit $6{\cdot}99 \cdot 10^{-5}$ Mol/Liter): $-\log \gamma = 0{\cdot}297$. Aus diesem Wert kann man nach Gleichung (III) den Ionenaktivitätskoeffizienten γ_{++} von Pb^{++} berechnen, wenn man für den Ionenaktivitätskoeffizienten von JO_3^-: $\gamma^- = 0{\cdot}61$ bei $\mu = 0{\cdot}1$[1]) annimmt. Daraus folgt für den Ionenaktivitätskoeffizienten von Pb^{++}: $\gamma_{++} = 0{\cdot}34_6$ für $\mu = 0{\cdot}1$. Dies steht in guter Übereinstimmung mit dem für die Erdalkaliionen berechneten Wert für den Ionenaktivitätskoeffizienten $\gamma_{++} = 0{\cdot}34$ für $\mu = 0{\cdot}1$[2]). Somit scheinen danach in erster Näherung keine individuellen Unterschiede in den Aktivitätskoeffizienten der zweiwertigen edelgasähnlichen und nichtedelgasähnlichen Ionen zu bestehen.

IV. Berechnung der Gleichgewichtskonstanten in wässeriger Lösung.

Zur Berechnung der Gleichgewichtskonstanten K für das Assoziationsgleichgewicht

$$Pb^{++} + Hal^- = PbHal^+$$

greifen wir auf die Gleichungen (I) und (III) im Abschn. Va der Arbeit mit K.-H. Lih (IV) zurück:

$$\frac{(1-\beta)(2-\beta)\cdot c}{\beta} = K \cdot \frac{\gamma_{PbHal^+}}{\gamma_{Pb^{++}} \cdot \gamma_{Hal^-}} = K'. \qquad \text{(XI)}$$

Ausserdem ist nach den Ausführungen im gleichen Abschn. Va des ersten Teils:

$$K_{PbCl_2} : K_{PbBr_2} : K_{PbJ_2} = 2{\cdot}255 : 2{\cdot}066 : 1.$$

Mit Hilfe der β-Werte in Fig. 12 und 13 in der Abhandlung IV berechnen sich hieraus für die verschiedenen Konzentrationen die in Tabelle 2 aufgeführten Werte für K'.

Wegen des in K' enthaltenen Faktors der Aktivitätskoeffizienten wächst K' mit steigender Konzentration. Die Ionenaktivitätskoeffizienten von Me^{++} und von den Halogenionen sind bekannt[3]), dagegen nicht diejenigen von $PbHal^+$ oder ähnlichen Ionen. Da dieses Ion polaren Charakter hat, sind seine Aktivitätskoeffizienten sicher nicht mit denjenigen der einfachen symmetrischen Ionen identisch. Man kann nur soviel sagen, dass vermutlich die Aktivitätskoeffizienten derartiger, aus einem ein- und einem zweiwertigen Ion zusammengesetzten Ionen zwischen den für Me^{++} und Me^+ gültigen Aktivitätskoeffizienten liegen werden, und zwar derart, dass sie bei verschwindender Polarität näher bei $\gamma(Me^+)$ liegen, bei wachsender Polarität aber sich rasch (wegen der quadratischen Wirkung der Ionenladungen) $\gamma(Me^{++})$ nähern müssen.

---

[1]) Nach Lewis-Randall, Thermodynamik, S. 330. [2]) Vgl. Lewis-Randall, Thermodynamik, S. 330. [3]) Vgl. Lewis-Randall, Thermodynamik, S. 330.

Tabelle 2. Gleichgewichtskonstanten.

$c \cdot 10^3$ Mol/Liter	$K'_{(PbCl^+)}$	$K'_{(PbBr^+)}$	$K'_{(PbJ^+)}$	$\mu \cdot 10^3$ für die drei Halogenide	$\frac{\gamma_{Pb^{++}} \cdot \gamma_{Hal^-}}{\gamma_{PbHal^+}}$	$\gamma(Me^+)$	$\gamma(Me^{++})$	p
0·1	0·078	0·072	0·035	0·30	0·99	0·99	0·84	0·84
1·0	0·082	0·075	0·036	2·95	0·95	0·96	0·70	0·80
1·65	—	—	0·036					
2·0	0·085	0·078						
4·0	0·088	0·081	—	11·3	0·88	0·92	0·59	0·75
8·0	0·092	0·084						
12·0	0·095	0·087						
16·0	0·096	0·088						
20·0	0·097	0·089	—	48·8	0·80	0·84	0·43	0·68
26·4	—	0·091						
28·0	0·099							
32·0	0·100							
39·0	0·101	—	—	87·0	0·77	0·80	0·35	0·65

$K_{PbCl} = 0·0775$; $K_{PbBr} = 0·071$; $K_{PbJ_2} = 0·0345$.

Man kann jedoch aus den K', durch Extrapolation auf $c = 0$, K berechnen[1]), da ja $\lim\limits_{c=0} \frac{\gamma_{Pb^{++}} \cdot \gamma_{Hal^-}}{\gamma_{PbHal^+}} = 1$ wird. Auf diese Weise folgt bei etwa 22° für $K_{PbCl_2} = 0·0775$, für $K_{PbBr_2} = 0·071$, für $K_{PbJ_2} = 0·0345$ [Fehlergrenze etwa 10 %].

Nach der Formel für die maximale Arbeit nach van 't Hoff:

$$\Delta F^0 = -R\,T \cdot \ln K \qquad \text{(XII)}$$

($T = 295°$, Ionenaktivität = 1) berechnet sich hieraus die Affinität[2]) für

$$Pb^{++}_{(aq)} + Hal^-_{(aq)} + \Delta F^0 = PbHal^+_{(aq)}$$

zu $\Delta F^0_{PbCl^+} = +1500$ cal; $\Delta F^0_{PbBr^+} = +1550$ cal; $\Delta F^0_{PbJ^+} = +1980$ cal.

Diese relativ kleinen Affinitätsgrössen stellen ein quantitatives Mass für die geringe Bildungstendenz des $PbHal^+$-Ions in wässeriger Lösung dar; sie sind von der Grössenordnung der Molkohäsionskräfte.

[1]) Mit den Gleichgewichtskonstanten und mit den Aktivitäten a_2 für gesättigte Lösungen (Löslichkeitsprodukte) der Bleihalogenide kann man unter Zuhilfenahme der Werte für die Ionenaktivitätskoeffizienten die Abhängigkeit ihrer Löslichkeit in Gegenwart von überschüssigem Alkalihalogenid bis zu etwa 0·1 norm. Lösung berechnen, von wo ab sich die Komplexsalzbildung bemerkbar macht. Die Übereinstimmung mit den gemessenen Löslichkeiten ist gut. Das besagt aber nicht viel, da einerseits der Konzentrationsbereich, für den die Berechnungen gelten, nur klein, andererseits die auf Grund der verschiedenen Daten eingehende Fehlergrenze ziemlich gross ist. Wir möchten daher von einer Wiedergabe der Berechnungen absehen. [2]) Nach Lewis-Randall, Thermodynamik S. 250: Freie Bildungsenergie.

Hierzu ist noch folgendes zu bemerken:

1. Man kann nun mit den obigen Werten für die Gleichgewichtskonstanten K der drei Halogenide die Faktoren $\frac{\gamma_{Pb^{++}} \cdot \gamma_{Hal^-}}{\gamma_{PbHal^+}}$ nach Gleichung (XI) berechnen und hiermit die obigen Überlegungen nachprüfen. Die Werte sind ebenfalls in Tabelle 2 angegeben. Wenn die $PbHal^+$-Ionen stark polaren Charakter haben, wenn also die Aktivitätskoeffizienten von $PbHal^+$ sich nach den obigen Ausführungen mehr γ (Me^{++}) nähern, müssen die Ausdrücke für $\frac{\gamma_{Pb^{++}} \cdot \gamma_{Hal^-}}{\gamma_{PbHal^+}}$ den Werten für γ (Me^+) ähnlich sein. Anderenfalls sollten diese Faktoren sich γ (Me^{++}) nähern; zum Vergleich sind in Tabelle 2 auch die Aktivitätskoeffizienten γ (Me^+) und γ (Me^{++}) bei der gleichen Ionenstärke μ mit aufgeführt[1]). Man kann deutlich erkennen, dass die Ausdrücke $\frac{\gamma_{Pb^{++}} \cdot \gamma_{Hal^-}}{\gamma_{PbHal^-}}$ fast mit den γ (Me^+) zusammenfallen. Dies ist demnach als ein Hinweis auf einen stark polaren Charakter der $PbHal^+$-Ionen zu betrachten. Möglicherweise steht dieser Befund im Zusammenhang mit den geringen Werten für die freie Bildungsenergie, insofern als stark polare Bindungen in wässerigen Lösungen infolge Hydratisierung durch die Dipolmoleküle des Wassers leichter aufgespalten werden können als symmetrische Bindungen ohne Dipolcharakter.

2. Man könnte möglicherweise einwenden, dass die Extrapolation von K' auf K bei $c = 0$ insofern nicht ganz einwandfrei ist, als bei höheren Verdünnungen noch starke Änderungen in der Extrapolationskurve auftreten können, welche die Sicherheit der obigen Ausführungen in Frage stellen könnten. Zur Prüfung des Einwandes wurde die extreme Annahme gemacht, dass die Aktivitätskoeffizienten von $PbHal^+$ die für einwertige Ionen geltenden Werte besitzen, so dass also der Faktor $\frac{\gamma_{Pb^{++}} \cdot \gamma_{Hal^-}}{\gamma_{PbHal^+}}$ in der verdünnten $0{\cdot}1 \cdot 10^{-3}$ mol.-Lösung den Wert 0·84 besitzen würde. Hiermit lässt sich dann K und sodann die γ-Faktoren in den übrigen Konzentrationen berechnen. Die Werte p, die sich hierfür ergeben, sind in der letzten Kolonne von Tabelle 2 eingetragen. Sie müssten also unter diesen Voraussetzungen mit den Aktivitätskoeffizienten von Me^{++} übereinstimmen, jedoch zeigt der Vergleich der Werte mit den Aktivitäts-

1) Nach Lewis-Randall, Thermodynamik, S. 330.

koeffizienten von Me^{++}, dass dies keineswegs der Fall ist, so dass also dieser Einwand nicht berechtigt ist.

3. In diesem Zusammenhang liegt die Frage nahe, ob es gerechtfertigt ist, bei unseren Rechnungen Ionenaktivitätskoeffizienten zu verwenden. Es ist nämlich nicht anzunehmen, dass die Ionenaktivitätskoeffizienten für ein bestimmtes Ion charakteristische, nur von der Ionenstärke der Lösung abhängige, exakt definierte Werte darstellen; vielmehr werden sie bis zu einem gewissen Grad von den speziellen Eigenschaften der anderen in der Lösung vorhandenen Ionen abhängen[1]), natürlich abgesehen vom Grenzfall der unendlich verdünnten Lösungen. Hierzu ist zu bemerken, dass für das unseren Betrachtungen zugrunde liegende Konzentrationsgebiet ($c \leqq 0{\cdot}1$ mol.) derartige individuelle Unterschiede bei der für die Rechnungen geltenden Fehlergrenze keine Rolle spielen. Es ist nämlich z. B. der Aktivitätskoeffizient in 0·1 mol. Lösung für $BaCl_2$ $\gamma = 0{\cdot}495$, für $CaCl_2$ $\gamma = 0{\cdot}528$, also $\Delta\gamma = 0{\cdot}033$, d. h. etwa 6 % der Aktivitätskoeffizienten[2]). Da für diese Differenz ausser dem eben erwähnten Umstand noch der Unterschied in der Wirkung des Ba^{++}-Ions und des Ca^{++}-Ions massgebend ist, so ist demnach die Abhängigkeit des Ionenaktivitätskoeffizienten des Cl^--Ions von den speziellen Eigenschaften der anderen Ionen in der Lösung in unserem Falle noch viel kleiner als 6 %, also zu vernachlässigen.

V. Löslichkeitsprodukte der Bleihalogenide in Wasser und Normalpotential von Blei.

Zur Messung des Normalpotentials E^0 von Blei (gegen H_2) sind verschiedene Ketten (bei 25°) herangezogen worden, die in Tabelle 3 zusammengestellt sind.

Für die Bestimmung des Normalpotentials von Blei aus den vier ersten Ketten gilt folgende Gleichung:

$$E = E^0 + 0{\cdot}2822 - \frac{RT}{2F} \cdot \ln a_{+(Pb^{++})}; \qquad \text{(XIII)}$$

0·2822 Volt ist das Potential der Normalelektrode[3]), $T = 298{\cdot}1°$. Die

[1]) Hierauf wiesen neuerdings insbesondere hin: K. Fajans und G. Karagunis (Z. angew. Ch. 43, 1046. 1930). [2]) Vgl. Harned und Åkerlöf, loc. cit. [3]) Vgl. Lewis-Randall, Thermodynamik, S. 376. Bei der Berechnung der in Tabelle 3 angegebenen Werte für das Normalpotential von Blei verwendeten Lewis und Brighton den alten Wert von 0·2828 Volt, so dass mit dem neuen Wert 0·2822 das Normalpotential von Blei um 0·0006 Volt höher liegen würde.

Tabelle 3.

1. Pb, PbJ_2 (fest), KJ (0·1 m); Hg-Normalelektrode (N.E.):
$E = 0{\cdot}5812$ Volt; daraus Pb/Pb^{++}; $E^0 = 0{\cdot}1297$ Volt[1].
2. Pb, PbJ_2 (fest), KJ (0·01 m); Hg-N.E.:
$E = 0{\cdot}5270$ Volt[2]; daraus Pb/Pb^{++}; $E^0 = 0{\cdot}1295$ Volt[1].
3. Pb, $PbBr_2$ (fest), KBr (0·1 m); Hg-N.E.:
$E = 0{\cdot}4979$ Volt, Berechnung des Normalpotentials von Blei nicht möglich[1].
4. Pb, $PbCl_2$ (fest), KCl (0·1 m); Hg-N.E.:
$E = 0{\cdot}4862$ Volt, Berechnung des Normalpotentials von Blei nicht möglich[1].
5. Pb, $PbCl_2$ (fest), $KCl + PbCl_2$, $HgCl$ (fest); Hg:
$E = 0{\cdot}5357$ Volt; daraus $E^0 = 0{\cdot}122$ Volt[3].
6. Pb, $PbCl_2$, $AgCl$ (fest), Ag (bei verschiedenen Konzentrationen von $PbCl_2$): daraus $E^0 = 0{\cdot}1263$ Volt[4]; daraus $E^0 = 0{\cdot}1267$ Volt[5].

Aktivität $a_+(Pb^{++})$ in gesättigter Bleihalogenidlösung berechnet sich aus der Aktivität a_2 von $PbHal_2$ (Löslichkeitsprodukt) nach:

$$a_2 = a_+ \cdot a_-^2 = a_+(m_{Hal^-} \gamma_-)^2$$

[vgl. Gleichung (I) und (II) in Abschn. II], wobei m die Molarität der Halogenionen und γ_- ihren Aktivitätskoeffizient bedeutet. Für die Berechnung der Kette 5 gilt:

$$E = E^0 + 0{\cdot}2700 - \frac{RT}{2F} \ln a_2. \qquad \text{(XIV)}$$

Hierbei bedeutet der Summand 0·2700 Volt das Potential der Normalkalomelelektrode [für 1 Mol/1000 g Wasser][6]). Für Kette 6 gilt eine ähnliche Gleichung, nur steht statt des Löslichkeitsprodukts a_2 die Aktivität der entsprechenden ungesättigten $PbCl_2$-Lösung und statt 0·2700 das Normalpotential der Silberchloridelektrode.

Zur Berechnung des Normalpotentials von Blei ist für alle angeführten Ketten die Kenntnis der Aktivität a_2 von $PbHal_2$ in gesättigter Lösung nötig (Löslichkeitsprodukt). Für Kette 1 und 2 konnten Lewis und Brighton zur Berechnung von a_2 Daten über die Leitfähigkeit und über die Wasserlöslichkeit von PbJ_2 heranziehen. Diese Berechnung konnte nur eine rohe Annäherung darstellen; es war

---

1) G. N. Lewis und Th. B. Brighton, J. Am. chem. Soc. **39**, 1906. 1917.
2) Der gemessene Wert ist $E = 0{\cdot}5277$ Volt. Hiervon wurden von Lewis und Brighton für das Flüssigkeitspotential 0·0007 Volt abgezogen. Bei allen anderen oben aufgeführten Ketten spielen Flüssigkeitspotentiale keine Rolle.
3) Gemessen von R. H. Gerke (J. Am. chem. Soc. **44**, 1684. 1922). Berechnet bei Lewis-Randall (Thermodynamik, S. 390).
4) W. R. Carmody, J. Am. chem. Soc. **51**, 2905. 1929.
5) G. Scatchard und R. F. Tefft, J. Am. chem. Soc. **52**, 2272. 1930.
6) Vgl. Lewis-Randall, Thermodynamik, S. 375 und 390.

nicht möglich, sie für die Ketten 3 und 4 mit $PbBr_2$ und $PbCl_2$ anzuwenden; für diese unterblieb daher eine Auswertung. In neuerer Zeit wurden nach der Vorschrift von LEWIS und RANDALL[1]) die Aktivitäten und Aktivitätskoeffizienten derartiger Salze durch Serienmessungen der EMK in den Ketten mit verschiedener Halogenidkonzentration durch Extrapolation der EMK auf $m = 0$ erhalten, wo der Aktivitätskoeffizient $\gamma = 1$ wird. Diese Extrapolation ist nun für die Bleihalogenide aus zweierlei Gründen erschwert: Erstens werden die Messungen im allgemeinen in relativ konzentrierten Lösungen ausgeführt (Kette 5), weil in verdünnteren Lösungen die Messgenauigkeit zu gering ist; hierdurch wird aber die Extrapolation naturgemäss ziemlich ungenau. Deshalb wurden von CARMODY für Kette 6 die Messungen mit grosser Genauigkeit bis zu grossen Verdünnungen ausgeführt; ein zweiter Mangel besteht darin, dass das Extrapolationsverfahren darauf zugeschnitten ist, dass die Salze vollständig dissoziiert sind, also $a_2 = 4 m^3 \gamma^3$ ist; vgl. Gleichung (VI). Mit Rücksicht auf diesen Umstand haben SCATCHARD und TEFFT (loc. cit.) ein anderes Extrapolationsverfahren für Kette 6 verwendet, bei welchem sie auf die Existenz eines Assoziationsgleichgewichts Rücksicht nehmen, allerdings ohne für die wirkliche Berechnung des Assoziationsgrades Anhaltspunkte zu haben. Hierdurch wird der Wert von CARMODY für $E^0 = 0{\cdot}1263$ Volt auf $E^0 = 0{\cdot}1267$ erhöht.

Diese geringe Korrektur hat eine Erhöhung der Werte für die scheinbaren Aktivitätskoeffizienten γ von $PbCl_2$ um etwas über 1% zur Folge. Es sind diejenigen Werte, welche wir im Abschn. III zur Berechnung der wirklichen Aktivitätskoeffizienten von $PbCl_2$ und zum Vergleich mit den Aktivitätskoeffizienten von $BaCl_2$ herangezogen haben.

Die aus Tabelle 3 ersichtliche schlechte Übereinstimmung der verschiedenen Werte für das Normalpotential von Blei und das stetige Wachsen der Werte bei besserer Extrapolation veranlasste uns in Abschn. III zu der Vermutung, dass die kleine Differenz zwischen den von uns auf Grund des Assoziationsgrades von Bleichlorid berechneten wahren Aktivitätskoeffizienten von $PbCl_2$ und den Aktivitätskoeffizienten von $BaCl_2$ nur auf einem kleinen Fehler im Werte für das Normalpotential von Blei beruhen könnte; danach würde auch der letzte Wert für dasselbe $E^0 = 0{\cdot}1267$ noch etwas zu klein sein, was sich weiter unten bestätigt.

Wir haben die Möglichkeit, auf Grund unserer Kenntnisse über den Assoziationsgrad der Bleihalogenide die Löslichkeitsprodukte und

[1]) Vgl. LEWIS-RANDALL, Thermodynamik, S. 284.

Aktivitätskoeffizienten in gesättigter Lösung a_2 auf Grund der Gleichung (VII), S. 378, die hier wiederholt sei, zu bestimmen:

$$a_2 = 4\, m^3 \gamma^3_{PbHal_2} = \bar{\gamma}^3{}_{PbHal_2} m^3 (1-\beta)(2-\beta)^2. \qquad \text{(VII)}$$

Hierin stellt m die Löslichkeit der Bleihalogenide in Wasser, γ den wahren Aktivitätskoeffizienten der Bleihalogenide, also nach den früheren Ausführungen den Aktivitätskoeffizienten von $BaCl_2$ in einer Lösung von gleicher Ionenstärke μ dar. Letztere ergibt sich nach Gleichung (IX), S. 379, zu:

$$\mu = m(3 - 2\beta). \qquad \text{(IX)}$$

Die Aktivitätskoeffizienten für die entsprechenden Konzentrationen m von $BaCl_2$ in Wasser entnehmen wir der Tabelle bei HARNED und ÅKERLÖF[1]).

Für die Bestimmung der Löslichkeitsprodukte, und also auch für die Berechnung des Normalpotentials machen wir also lediglich die Voraussetzung, dass der Satz von der angenäherten Gleichheit der wahren Aktivitätskoeffizienten von $PbHal_2$ und $BaCl_2$ richtig ist; die Berechnung stellt also umgekehrt auch eine Prüfung dieses Satzes dar.

Die nach Gleichung (VII) berechneten Löslichkeitsprodukte und die zu ihrer Berechnung verwendeten Daten sind in Tabelle 4 zusammengestellt. Gleichzeitig wurde auch der aus der Untersuchung von SCATCHARD und TEFFT folgende Wert für das Löslichkeitsprodukt a_2 von $PbCl_2$ mit aufgenommen (welcher nach Obigem also auf dem Wert $E^0 = 0{\cdot}1267$ Volt für das Normalpotential von Blei beruht).

Tabelle 4.
Löslichkeitsprodukte der Bleihalogenide in Wasser.

	Löslichkeit m bei 25° in Mol/Liter	β	$\gamma_{(BaCl_2)}$ bei gleichem μ	Löslichkeitsprodukt a_2
$PbCl_2$ . . .	0·039	0·384	0·605	$2{\cdot}12 \cdot 10^{-5}$
$PbBr_2$ . .	0·0264	0·330	0·644	$9{\cdot}18 \cdot 10^{-6}$
PbJ_2 . . .	0·00165	0·080	0·864	$9{\cdot}83 \cdot 10^{-9}$
$PbCl_2$ . . .	0·039		$\gamma_{(PbCl_2)} = 0{\cdot}413$ nach EMK-Messungen	$(1{\cdot}68 \cdot 10^{-5})$

1) H. S. HARNED und G. ÅKERLÖF, Physikal. Z. 27, 411. 1926.

Tabelle 5. Neubestimmung

Kette	E in Volt	a_2 (Löslichkeitsprodukt)
1. Pb, PbJ_2 (fest), KJ (0·1 m); N.E.	0·5812	$9{\cdot}83 \cdot 10^{-9}$
2. Pb, PbJ_2 (fest), KJ (0·01 m); N.E.	0·5270	$9{\cdot}83 \cdot 10^{-9}$
3. Pb, $PbBr_2$ (fest), KBr (0·1 m); N.E.	0·4979	$9{\cdot}18 \cdot 10^{-6}$
4. Pb, $PbCl_2$ (fest), KCl (0·1 m); N.E.	0·4862	$2{\cdot}12 \cdot 10^{-5}$
5. Pb, $PbCl_2$ (fest), KCl, $HgCl$; Hg	0·5357	$2{\cdot}12 \cdot 10^{-5}$

Mit den in Tabelle 4 enthaltenen Löslichkeitsprodukten wurden nun aus den Ketten 1 bis 5 nach Gleichung (XIII) und (XIV) das Normalpotential von Blei berechnet. Die Konzentration an Halogenionen setzt sich zusammen aus: Konzentration von Alkalichlorid $+ 2 \times$ Löslichkeit von $PbHal_2$ in Alkalihalogenidlösung. Die Löslichkeiten der Bleihalogenide in Alkalihalogenidlösung wurden aus den Untersuchungen von BURRAGE[1]) und von v. ENDE[2]) entnommen. Die Aktivitätskoeffizienten der Halogenionen bei entsprechender Ionenstärke sind bei LEWIS-RANDALL[3]) enthalten.

Alle für die Berechnung nötigen Daten sind in Tabelle 5 aufgeführt. In der letzten Kolonne dieser Tabelle sind die hieraus berechneten Werte für das Normalpotential von Blei enthalten.

Man ersieht die vorzügliche Übereinstimmung der voneinander vollständig unabhängigen Ketten 1, 2, 3 und 5. Der Wert für das Normalpotential von Blei liegt tatsächlich noch etwas höher, als der bisher auf Grund der Extrapolationsvorschrift gewonnene genaueste Wert $E^0 = 0{\cdot}1267$ Volt. Nur der Wert für die Kette 4 fällt heraus. Das kann aber nicht an einer Ungültigkeit unserer Voraussetzungen für $PbCl_2$ liegen, da die unabhängige, aber ebenfalls mit $PbCl_2$ aufgebaute Kette 5, der man nach LEWIS-RANDALL[4]) ein grösseres Gewicht geben muss, einen mit den übrigen Ketten übereinstimmenden Wert ergibt. Vielleicht liegt bei Kette 4 ein Messfehler vor. Für das Normalpotential von Blei gegen H_2 ist demnach

$$\underline{Pb/Pb^{++},\ E^0 = 0{\cdot}1274 \text{ Volt}}$$

[1]) L. J. BURRAGE, J. chem. Soc. London **129**, 1703. 1926. [2]) C. L. v. ENDE, Z. anorg. Ch. **26**, 129. 1901. [3]) Vgl. LEWIS-RANDALL, Thermodynamik, S. 329. [4]) Vgl. LEWIS-RANDALL, Thermodynamik, S. 390.

des Normalpotentials von Blei.

Löslichkeit der Bleihalogenide in der entsprechenden Alkalihalogenidlösung (Mol/Liter) bei 25°	m_{Hal^-} = Konzentration der Halogenionen in Mol/Liter	Aktivitätskoeffizient γ_- der Halogenionen bei $m \approx \mu$	$E^{0\prime}$ der Normalelektrode in Volt	Neuberechnetes Normalpotential von Blei E^0 in Volt
0·000035	0·100	0·79	0·2822 (N.E.)	**0·1274**
0·00040	0·0104	0·92	0·2822 (N.E.)	**0·1274**
0·01035	0·1207	0·78	0·2822 (N.E.)	**0·1274**
0·0168	0·1336	0·77	0·2822 (N.E.)	**0·1242**
—	—	—	0·2700 (Hg, KCl, 1 m)[1]	**0·1275**

als bester Wert anzusehen. Die gute Übereinstimmung des Normalpotentials für die verschiedenen Ketten gibt andererseits nach den Ausführungen von S. 387 die Gewissheit, dass auch für $PbBr_2$ und PbJ_2 der wahre Aktivitätskoeffizient in erster Näherung bei den betrachteten Konzentrationen demjenigen der Erdalkalihalogenide gleich ist, und spricht weiterhin für die in Abschn. III geäusserte Vermutung, dass die geringe Differenz zwischen den berechneten wahren Aktivitätskoeffizienten von $PbCl_2$ und denen von $BaCl_2$ möglicherweise nur auf einem kleinen Fehler für den Wert des Normalpotentials von Blei beruht. Mit $E^0 = 0{\cdot}1274$ Volt für Pb/Pb^{++} würde auch diese kleine Differenz praktisch verschwinden.

Würde man zur Berechnung des Normalpotentials von Blei aus den Ketten 4 und 5 der Tabelle 3 den nach den Angaben von Scatchard und Tefft (loc. cit.) errechneten Wert für

$$a_2 = 4m^3\, \gamma^3_{(PbCl_2)} = 1{\cdot}68 \cdot 10^{-5}$$

(vgl. Tabelle 4) zugrunde legen, also eine Berechnung anstellen, die ganz unabhängig von unseren Überlegungen und Messungen ist, so erhält man mit Kette 4 einen Wert $E^0 = 0{\cdot}1212$ Volt; der schon mit unseren Daten stark herausfallende Wert wird also noch weiter verschlechtert und ist sicher falsch. Mit Kette 5 würde man $E^0 = 0{\cdot}1245$ Volt erhalten, also ebenfalls einen Wert, der entschieden zu tief ist.

VI. Zusammenfassung.

1. Da die Bleihalogenide ziemlich schwache Elektrolyte sind, sind die experimentell bestimmbaren „scheinbaren“ Aktivitätskoeffizienten wesentlich kleiner als die der entsprechenden starken Elektrolyte, z.B. von $BaCl_2$. Aus den scheinbaren Aktivitätskoeffizienten γ wurden mit Hilfe des mit K.-H. Lih in einer vorangehenden Abhandlung auf

[1]) Vgl. S. 385.

spektroskopischem Wege bestimmten Assoziationsgrades (Assoziation zu $PbHal^+$-Ionen) die wahren Aktivitätskoeffizienten der Bleihalogenide berechnet. Dabei zeigte es sich, dass in den betrachteten verdünnten Lösungen (< 0·1 mol.) die wahren Aktivitätskoeffizienten dieser typisch schwachen Elektrolyte in erster Näherung mit den Aktivitätskoeffizienten der entsprechenden starken Elektrolyte ($BaCl_2$) übereinstimmen.

2. Auf Grund dieser Ergebnisse wurden die Gleichgewichtskonstanten und Affinitäten für

$$Pb^{++}_{(aq)} + Hal^{-}_{(aq)} = PbHal^{+}_{(aq)}$$

und die Löslichkeitsprodukte der Bleihalogenide in Wasser berechnet. Hierbei zeigte es sich, dass das stark polare Ion $PbHal^+$ sich hinsichtlich seines Aktivitätskoeffizienten dem Charakter eines zweiwertigen Metallions nähert.

3. Für das Normalpotential von Blei, das man mit Hilfe verschiedener elektromotorischer Ketten zu bestimmen versuchte, wurden von verschiedenen Autoren wegen einer bei der Berechnung notwendigen Extrapolation auf unendlich verdünnte Lösungen und wegen der Unkenntnis der Assoziation der Bleihalogenide stark auseinanderfallende Werte erhalten: $E^0 = 0·1297$, bzw. 0·1295, bzw. 0·122, bzw. 1·263, bzw. 1·267 Volt in historischer Reihenfolge. Mit Hilfe der Aktivitätskoeffizienten der zweiwertigen Metallhalogenide ($BaCl_2$) und mit den Werten für die Assoziationsgrade der Bleihalogenide wurde auf Grund der unter 1 und 2 angeführten Ergebnisse aus früheren Messresultaten für vier verschiedene unabhängige Ketten das Normalpotential von Blei (gegen H_2) neu berechnet. Es wurde hierfür in guter Übereinstimmung ($\Delta E^0 = 0·1$ Millivolt)

$$\underline{Pb/Pb^{++};\ E^0 = 0·1274 \text{ Volt}}$$

gewonnen, während bisher als zuverlässigster Wert $E_0 = 0·1267$ Volt zu gelten hatte, bei grosser Schwankung der einzelnen Bestimmungen.

München, Chem. Laborat. d. Bayer. Akad. d. Wiss., Physikal.-chem. Abt.

Über hochpolymere Verbindungen.

50. Mitteilung[1]).

Über die Konstitutionsaufklärung hochmolekularer Verbindungen[2]).

Von

H. Staudinger.

(Aus dem Chemischen Institut der Universität Freiburg i. Br.)

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 21. 1. 31.)

Die Methoden der Konstitutionsaufklärung hochmolekularer Stoffe (Kautschuk, Cellulose) werden erläutert. Es wird gezeigt, dass die Kolloidteilchen dieser Stoffe (Molekülkolloide) identisch mit den Molekülen sind, also nicht wie bisher angenommen, einen micellaren Bau haben. Die Grösse dieser Moleküle wird bestimmt vor allem durch die Beziehungen zwischen Viscosität und Molekulargewicht in polymerhomologen Reihen. Die Eigenschaften der hochmolekularen Stoffe im festen und gelösten Zustand finden durch ihren Aufbau aus grossen Molekülen eine Erklärung.

In den letzten Jahren ist eine grössere Reihe von Arbeiten erschienen, die durch Röntgenuntersuchungen in den Bau der hochmolekularen Naturprodukte einzudringen bestrebt sind[3]). Der Wert solcher Untersuchungen zur Aufklärung der Konstitution dieser Verbindungen ist häufig nicht richtig eingeschätzt. Es seien darum im folgenden die Methoden der Konstitutionsaufklärung der hochmolekularen Stoffe geschildert und dabei die Bedeutung röntgenographischer Untersuchungen erläutert.

I. Die drei Aufbaumöglichkeiten hochmolekularer Produkte.

Bei einer Reihe von organischen Stoffen nahm man früher an, dass sie hochmolekular seien, und zwar bei unlöslichen, wie Cellulose[4]) und Hornsubstanzen, und bei kolloidlöslichen, wie Kautschuk, Stärke und vielen Eiweissstoffen. Eine endgültige Konstitutions-

---

[1]) 49. Mitteilung: Ber. Dtsch. chem. Ges. **64**, 398. 1931. 48. Mitteilung: Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 3132. 1930. [2]) Zugleich Wiedergabe eines Vortrages im Harnack-Haus in Berlin im November 1930. [3]) Vgl. vor allem die Arbeiten von R. O. Herzog, ferner z. B. K. H. Meyer, Z. angew. Ch. **41**, 935. 1928. H. Mark und K. H. Meyer, Z. physikal. Ch. (B) **2**, 115. 1929. E. Ott, Z. physikal. Ch. (B) **9**, 378. 1930. K. Herrmann, O. Gerngross und W. Abitz, Z. physikal. Ch. (B) **10**, 371. 1930. [4]) Die Cellulose wird als unlöslich betrachtet, da Lösung in Schweizers Reagens nur unter Komplexbildung eintritt.

aufklärung dieser Produkte war nicht möglich. Die physikalischen Eigenschaften führten dazu, sie als hochmolekular zu bezeichnen, denn man wusste aus dem grossen Versuchsmaterial der organischen Chemie, dass mit wachsender Molekülgrösse die Löslichkeit und Flüchtigkeit von organischen Stoffen abnehmen. Es waren zwar bei vielen Hochmolekularen die einzelnen Bausteine, aus denen die Substanz sich aufbaut, zu ermitteln; aber die Molekülgrösse, der Polymerisationsgrad war nicht festzustellen. Man wusste also nicht, ob durch Vereinigung von 10 oder 100 oder 1000 Einzelmolekülen das grosse Molekül entsteht.

In den letzten 10 Jahren suchte man unter dem Eindruck der Ergebnisse der Röntgenuntersuchungen, welche zeigten, dass viele von diesen Naturstoffen kristallisiert sind[1]), und weiter unter dem Einfluss neuer Erkenntnisse in der Kolloidchemie, die z B bei den Seifen die Erfahrung gebracht hatten, dass Kolloidteilchen durch Zusammenlagern einer grösseren Zahl von Einzelmolekülen entstehen können, neue Wege, um den Aufbau dieser Verbindungen zu verstehen[2]). Es sind im ganzen drei Möglichkeiten des Aufbaues erörtert worden.

1. Forscher, wie P. Karrer[3]), K. Hess[4]) und M. Bergmann[5]) nahmen an, dass bei den Hochmolekularen, wie z. B. bei Cellulose, kleine Moleküle durch starke Nebenvalenzkräfte zu grösseren Einheiten (Micellen) gebunden wären, und dass infolgedessen der Körper unlöslich oder kolloidlöslich sei. Die Naturstoffe sollten danach nur „scheinbar hochmolekular" sein.

Gestützt wurde diese Auffassung durch röntgenometrische Untersuchungen, welche ergaben, dass die Elementarzelle z. B. der Cellulose klein sei; dies schien mit der alten Auffassung, nach welcher diese Verbindungen hochmolekular sind, im Widerspruch zu stehen, denn bei den gewöhnlichen organischen Verbindungen hatte man allgemein die Erfahrung gemacht, dass die Elementarzelle gleich oder grösser ist als das Molekül dieser Verbindungen. So hatte E. Ott[6])

---

[1]) Man nahm früher häufig an, dass hochmolekulare Verbindungen amorph seien. Die Kristallisation der Cellulose ist dagegen schon viel früher von Naegeli festgestellt worden. [2]) Vgl. H. Staudinger, Organische Chemie und Kolloidchemie (Koll. Z. **53**, 19. 1930). [3]) P. Karrer, Chemie der Kohlehydrate. Leipzig 1925. [4]) K. Hess, Chemie der Cellulose. Leipzig 1928. [5]) M. Bergmann, Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**, 2973. 1926. [6]) E. Ott, Helv. chim. Acta **9**, 31. 1926. Physikal. Z. **27**, 174. 1926: Über röntgenometrische Untersuchungen an hochpolymeren Substanzen zum Zweck einer Abgrenzung des Molekulargewichts derselben. Naturw. **14**, 320. 1926; Über die Molekülgrösse von Kautschuk und Guttapercha.

auf Grund röntgenographischer Untersuchungen von polymeren Kohlehydraten, Kautschuk und Guttapercha diesen Stoffen ein niederes Molekulargewicht zugesprochen. Weiter hat H. MARK[1]) in einem Vortrag auf der Düsseldorfer Naturforscherversammlung Ansichten über den Bau der Cellulose geäussert, die mit den damaligen Anschauungen von M. BERGMANN in Übereinstimmung standen.

2. Eine andere Auffassung, die von meinen Mitarbeitern und mir in einer grösseren Reihe von Arbeiten[2]) seit vielen Jahren vertreten wird, geht von dem Gedanken aus, dass in der organischen Chemie infolge der Bindefähigkeit des Kohlenstoffs ausserordentlich grosse Moleküle existieren, und dass die hochmolekularen Stoffe entsprechend der alten Auffassung aus solch grossen Molekülen aufgebaut sind, wodurch ihre besonderen physikalischen und chemischen Eigenschaften bedingt sind. Dies konnte nachgewiesen werden, und zwar zuerst an Modellversuchen mit synthetischen Produkten. Die Ergebnisse dieser Experimentaluntersuchungen zeigten dann den Weg zur Konstitutionsaufklärung von Kautschuk, Cellulose und anderen hochmolekularen Naturprodukten.

Auf diese Art ist nachgewiesen worden, dass organische Verbindungen mit einem Molekulargewicht von 10000 bis etwa 300000 existieren, und dass deren Moleküle noch in Lösung gehen. Es sind dies die Molekülkolloide[3]). Diese Stoffe können sich nicht anders als kolloid lösen, da ihre Moleküle in ihrer einen Dimension, ihrer Länge, die Grösse von Kolloidteilchen erreichen. Es existieren also Moleküle von Dimensionen, wie man sie bisher in der organischen Chemie nicht geahnt hat, denn bisher hatte man sich hauptsächlich mit unzersetzt destillierbaren oder kristallisierbaren organischen Verbindungen beschäftigt, die ein Molekulargewicht von höchstens 2000 besitzen, also Verbindungen, in denen höchstens 100 bis 200 Atome im Molekül gebunden sind. Die weit grösseren Moleküle, in denen 1000 und mehr Atome gebunden sind, sind bisher übersehen worden; dieses Gebiet ist als „die Welt der vernachlässigten Moleküle“[4]) bezeichnet worden[5]).

[1]) H. MARK, Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**, 2998. 1926. M. BERGMANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**, 2973. 1926. [2]) Über hochpolymere Verbindungen 1. bis 50. Mitteilung. Über Isopren und Kautschuk 1. bis 32. Mitteilung. Vgl. die Zusammenfassung in Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**, 3019. 1926 und Helv. chim. Acta **12**, 1183. 1929. [3]) H. STAUDINGER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**, 2893. 1929. Vgl. auch A. LUMIÈRE, Chem. Ztrblt. **1926**, I, 1779. [4]) H. STAUDINGER, Koll. Z. **53**, 19. 1930. [5]) In Anlehnung an die bekannte Bezeichnungsweise WO. OSTWALDS.

3. Nachdem an einer Reihe von synthetischen Produkten, wie den Polyoxymethylenen[1]) und anderen[2]) der Nachweis geführt worden war, dass eine Bindung zahlreicher Einzelmoleküle zu einer langen Kette möglich ist, nachdem ferner an diesen Beispielen gezeigt war, wie diese Hochpolymeren kristallisieren[3]), nahm K. H. MEYER für den Aufbau der Cellulose, des Kautschuks und der Eiweissstoffe an, dass grössere Hauptvalenzketten — d. h. längere Moleküle — zu Bündeln, zu Micellen, zusammengefasst seien[4]). Diese neue Anschauung stützte sich auf interessante Versuche von R. O. HERZOG[5]), der nachgewiesen hatte, dass man Cellulose in der Faser nitrieren und acetylieren kann, und dass die Kristallitgrösse, die durch röntgenometrische Methoden bestimmt worden war, mit der Micellgrösse, die sich durch Diffusionsmessungen an Celluloselösungen ergeben hatte, übereinstimmte[6]). HERZOG sagt: „Was bei der Cellulose als Kristall zusammengefasst ist, hält auch als Micell zusammen, wenn nicht ein gewaltsamer Eingriff stattfindet[7])".

K. H. MEYER machte die Annahme, dass durch diese Kristallite bzw. Micellen Hauptvalenzketten hindurchziehen. Er kam so zu der Vorstellung, dass in der Cellulose Hauptvalenzketten vorliegen, in denen 30 bis 50 Glucosen gebunden sind[8]), eine Arbeitshypothese, die sich auf den Nachweis von Molekülen derartiger Länge bei synthe-

---

[1]) H. STAUDINGER und M. LÜTHY, Helv. chim. Acta 8, 41. 1925. H. STAUDINGER, Helv. chim. Acta 8, 67. 1925. H. STAUDINGER, R. SIGNER, H. JOHNER, M. LÜTHY, W. KERN, D. RUSSIDIS, O. SCHWEITZER, Lieb. Ann. **474**, 145. 1929. [2]) H. STAUDINGER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**, 3019. 1926. [3]) H. STAUDINGER, H. JOHNER, R. SIGNER, G. MIE und I. HENGSTENBERG, Z. physikal. Ch. **126**, 425. 1927. [4]) K. H. MEYER, Z. angew. Ch. **41**, 935. 1928. K. H. MEYER und H. MARK, Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**, 593. 1928. In ihrem Buch: Der Aufbau der hochpolymeren Naturstoffe (Leipzig 1930) haben die Autoren ihre ursprünglichen Ansichten stark modifiziert und schliessen sich in vielen Punkten den Erfahrungen an, die bei synthetischen Hochpolymeren gewonnen wurden. [5]) R. O. HERZOG, J. physical Chem. **30**, 457. 1926. Chem. Ztrblt. **1926**, II, 387. [6]) Dieser Befund stimmt mit den neuen Erfahrungen über den Bau der Cellulose nicht überein (vgl. H. STAUDINGER und O. SCHWEITZER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 3132. 1930) und bedarf der Nachprüfung. [7]) R. O. HERZOG, Ber. Dtsch. chem. Ges. **58**, 1257. 1925. [8]) K. H. MEYER und H. MARK, Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**, 593. 1928. In der Arbeit nehmen die Autoren Ketten von etwa 100 Glucosen an. Z. physikal. Ch. (B) **2**, 115. 1929. **4**, 431. 1929.

tischen Hochpolymeren[1]) stützte. Die Gewichte dieser Hauptvalenzketten lassen sich nach diesem Autor nur dann bestimmen, wenn durch einen Eingriff die Micelle zerstört wird[2]).

II. Die Bedeutung synthetischer Produkte zur Konstitutionsaufklärung.

Um die Konstitution der hochmolekularen Stoffe aufzuklären, also um zwischen den drei obengenannten Möglichkeiten ihres Aufbaues zu entscheiden, ist es nicht geeignet, mit Naturprodukten zu beginnen, da die Arbeit mit denselben infolge ihres komplizierten Baues erschwert ist. Man stellt sich vielmehr zuerst durch Polymerisationsprozesse synthetische hochmolekulare Produkte her, die als Modelle für die Naturstoffe dienen. Wenn man dabei einfache Beispiele wählt, so kann man sich leicht ein Bild über den Polymerisationsverlauf, also über die Bindung der Einzelmoleküle im Molekül des polymeren Körpers an Hand von Strukturformeln machen. Weiter hat man Sicherheit, dass reine polymere Produkte entstehen, während man bei vielen Naturprodukten oft nicht feststellen kann, wieweit sie durch Fremdstoffe verunreinigt sind.

Bei der Herstellung hochpolymerer Produkte durch Synthese ist auf folgende Schwierigkeit hinzuweisen: Es entsteht immer ein untrennbares Gemisch von Molekülen gleichen Bauprinzips, aber verschiedener Länge, ein Gemisch polymerhomologer Moleküle. Die synthetischen polymeren Produkte sind also nicht einheitlich im Sinne der alten organischen Chemie, sondern nur polymereinheitlich. Durch Variation der Versuchsbedingungen bei dem Polymerisationsprozess hat man es in der Hand, solche polymereinheitlichen Gemische von ganz verschiedenem Durchschnittspolymerisationsgrad herzustellen, also polymerhomologe[3]) Reihen von Stoffen zu gewinnen. Bei deren Gliedern ändern sich mit steigendem Molekulargewicht die physikalischen Eigenschaften in gesetzmässiger Weise.

Für die grundlegenden Untersuchungen wurden bisher nur solche Beispiele gewählt, wo durch Polymerisation eines ungesättigten Körpers Fadenmoleküle, also gewissermassen ein-

[1]) Vgl. die zusammenfassende Arbeit von H. Staudinger, Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**, 3019. 1926. Es wurde später von anderen Forscher nicht beachtet, dass für die Eukolloide, wie Cellulose, schon damals ein weit höheres Molekulargewicht gefordert wurde, wie für die Hemikolloide, bei denen nur bis 100 Einzelmoleküle in einer Kette gebunden sind. [2]) K. H. Meyer und H. Mark, Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**, 1945. 1928. [3]) H. Staudinger, Z. angew. Ch. **42**, 69. 1929.

dimensionale Moleküle sich ausbilden. Als Modell eines unlöslichen Körpers, wie der Cellulose, wurden die Polyoxymethylene[1]) gewählt, als Modell von kolloidlöslichen Stoffen, wie Kautschuk, die Polystyrole[2]), als Modell für Polysaccharide und Polysaccharidester Polyvinylalkohole und Polyvinylacetate[3]), schliesslich die Polyacrylsäuren[4]), die Einblick in den Bau der Eiweisskörper liefern sollten usw. Es wurden also Repräsentanten homöopolarer Molekülkolloide, heteropolarer Molekülkolloide und solcher mit koordinativen Kovalenzen untersucht[5]).

Typen von Fadenmolekülen.

$$CH_2O \rightarrow \cdots CH_2-O-(CH_2-O)_x-CH_2O \cdots$$

Polyoxymethylene: Hochmolekulare unlösliche Stoffe.

$$\underset{\displaystyle CH=CH_2}{\overset{\displaystyle C_6H_5}{|}} \rightarrow \cdots \underset{\displaystyle CH}{\overset{\displaystyle C_6H_5}{|}}-CH_2-(\underset{\displaystyle CH}{\overset{\displaystyle C_6H_5}{|}}-CH_2)_x-\underset{\displaystyle CH}{\overset{\displaystyle C_6H_5}{|}}-CH_2 \cdots$$

Polystyrole: Homöopolare Molekülkolloide.

$$\underset{\displaystyle CH=CH_2}{\overset{\displaystyle OH}{|}} \rightarrow \cdots \underset{\displaystyle CH}{\overset{\displaystyle OH}{|}}-CH_2-(\underset{\displaystyle CH}{\overset{\displaystyle OH}{|}}-CH_2)_x-\underset{\displaystyle CH}{\overset{\displaystyle OH}{|}}-CH_2 \cdots$$

Polyvinylalkohole: Molekülkolloide mit koordinativen Kovalenzen.

$$\underset{\displaystyle CH=CH_2}{\overset{\displaystyle COO'Na^{\cdot}}{|}} \rightarrow \cdots \underset{\displaystyle CH}{\overset{\displaystyle COO'Na^{\cdot}}{|}}-CH_2-(\underset{\displaystyle CH}{\overset{\displaystyle COO'Na^{\cdot}}{|}}-CH_2)_x-\underset{\displaystyle CH}{\overset{\displaystyle COO'Na^{\cdot}}{|}}-CH_2 \cdots$$

Polyacrylsaure Natriumsalze: Heteropolare Molekülkolloide.

Eine Verkettung von Einzelmolekülen nach verschiedenen Richtungen ist natürlich auch möglich. Sie kann eintreten, wenn mehrere reaktionsfähige Gruppen vorhanden sind, z. B. erfolgt sie bei der Polymerisation eines Acroleins. Ein solcher Polymerisationsprozess führt zu dreidimensionalen Makromolekülen[6]), die unlöslich sind. Solche Beispiele wurden wegen ihres komplizierten Baues noch nicht

---

1) Vgl. H. Staudinger und M. Lüthy, Helv. chim. Acta **8**, 41. 1925. 2) Vgl. H. Staudinger, M. Brunner, K. Frey, P. Garbsch, R. Signer und S. Wehrli, Über das Polystyrol, ein Modell des Kautschuks (Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**, 241. 1929). 3) Vgl. H. Staudinger, K. Frey und W. Starck, Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**, 1782. 1927. 4) Vgl. H. Staudinger und E. Urech, Helv. chim. Acta **12**, 1107. 1929. 5) H. Staudinger, Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**, 2898. 1929. 6) H. Staudinger, Z. angew. Ch. **42**, 72. 1929.

eingehend erforscht; die folgenden Darlegungen beziehen sich fast ausschliesslich auf die Konstitution solcher hochmolekularer Stoffe, die aus Fadenmolekülen aufgebaut sind.

III. Fragestellung zur Konstitutionsaufklärung[1]).

Aus den Versuchen an synthetischem Material ergab sich, dass die hochmolekularen Stoffe aus Makromolekülen und nicht aus Micellen aufgebaut sind. Um ihre Konstitution im Sinne der KÉKULÉschen Strukturlehre aufzuklären, sind folgende drei Fragen zu beantworten:

1. Vor allem ist ihr Aufbauprinzip zu klären; dazu ist nachzuweisen, dass in den hochpolymeren Produkten zahlreiche Grundmoleküle durch normale chemische Valenzen, Kovalenzen gebunden sind, und dass durch solche Bindungen zwischen kleinen Grundmolekülen Makromoleküle entstehen können.

2. Die wichtigste Frage bei der Konstitutionsaufklärung hochmolekularer Stoffe ist die Bestimmung ihres Molekulargewichts, denn ihre Eigenschaften hängen von der Molekülgrösse ab. So ändert sich z. B. bei kolloidlöslichen Hochmolekularen die Quellungsfähigkeit, die Viscosität der Lösung und die Härte der Substanz sehr wesentlich, je nachdem höher- oder niedermolekulare Stoffe vorliegen[1]). Die Molekulargewichtsbestimmung ist in allen den Fällen möglich, in denen polymerhomologe Reihen von Verbindungen herstellbar sind.

3. Nimmt man den einfachsten Fall an, nämlich die fadenförmige Gestalt der Makromoleküle, so muss zu einer vollständigen Konstitutionsaufklärung festgestellt werden, ob dieselben an ihren Enden besondere Gruppen tragen oder ob sich die freien Endvalenzen durch Ringschluss abgesättigt haben.

Auf diese Frage soll hier nicht eingegangen werden, da sie schon früher ausführlich behandelt worden ist[2]).

IV. Lösung der ersten Frage: Die Bindung der Grundmoleküle.

Ein Entscheid über den Aufbau hochmolekularer Stoffe lässt sich in einer ganzen Reihe von Fällen durch die üblichen Methoden der organischen Chemie treffen. Man untersucht die physikalischen

---

[1]) Vgl. dazu H. STAUDINGER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**, 3019. 1926.

[2]) H. STAUDINGER und M. LÜTHY, Helv. chim. Acta **8**, 41. 1925. H. STAUDINGER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**, 3034. 1926.

Eigenschaften der Polymeren, wie Refraktion[1]), Verbrennungswärme, Löslichkeit der Stoffe[2]). Darin verhalten sich die hochmolekularen Stoffe wie entsprechend gebaute Niedermolekulare.

Man verfährt weiter wie bei der Aufklärung der Konstitution unbekannter organischer Verbindungen. Man führt durch Umsetzungen die unbekannten Produkte in Stoffe von bekannter Konstitution und Molekulargewicht über und kann dann aus der Art der Umsetzung auf die Bindungsart der Atome in dem unbekannten Stoff schliessen. So konnten Polyvinylbromide[3]), Polyvinylacetate[4]) durch Reduktion in hochmolekulare Paraffinkohlenwasserstoffe übergeführt werden, bei denen mindestens 60 Kohlenstoffatome in einer geraden Kette gebunden sind.

Bei chemischen Umsetzungen hochmolekularer Substanzen kann deren Kettenlänge erhalten bleiben, vorausgesetzt, dass man Reaktionen benutzt, die unter sehr gelinden Bedingungen verlaufen, bei denen also keine Spaltungen der Moleküle eintreten. Eine solche Umsetzung eines hochmolekularen Stoffes stellt z. B. die katalytische Hydrierung dar. So gelang es, eine Reihe polymerhomologer Polystyrole[5]) und Polyindene[6]) vom Durchschnittsmolekulargewicht 1000 bis 5000 so zu hydrieren, dass sich dasselbe bei der chemischen Umsetzung nicht ändert; aus einem Polystyrol vom Durchschnittsmolekulargewicht 1800 wurde so ein Hydropolystyrol vom entsprechenden Durchschnittsmolekulargewicht erhalten. Auch Kautschuk konnte derart hydriert werden[7]), dass ein sehr hochmolekularer Hydrokautschuk bei der Umsetzung resultierte.

Die langen Moleküle können also unverändert in Reaktion treten, wodurch erwiesen ist, dass die Grundmoleküle in ihnen durch Hauptvalenzen gebunden sind.

Wesentlich für die Erkenntnis des Baues der Hochmolekularen war die Herstellung polymerhomologer Reihen. Bei den relativ niedermolekularen Gliedern derselben ist nachgewiesen,

---

[1]) Über die Refraktion des Kautschuks und Hydrokautschuks vgl. Kautschuk **1924**, Septemberheft. Ferner Helv. chim. Acta **13**, 1340. 1930. [2]) Über die Unterscheidung von Suspensoiden und Molekülkolloiden durch Löslichkeit vgl. H. Staudinger, Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**, 3029. 1926. [3]) H. Staudinger, M. Brunner und W. Feisst, Helv. chim. Acta **13**, 805. 1930. [4]) A. Schwalbach, Diss., Freiburg i. Br. 1929. Vgl. ferner Kautschuk **1929**, 128. [5]) H. Staudinger und V. Wiedersheim, Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**, 2406. 1929. [6]) H. Staudinger, H. Johner, G. Schiemann und V. Wiedersheim, Helv. chim. Acta **12**, 962. 1929. [7]) H. Staudinger und W. Feisst, Helv. chim. Acta **13**, 1361. 1930.

dass sie denselben Aufbau wie gewöhnliche organische Substanzen haben; daraus war weiter zu schliessen, dass die höchstmolekularen Produkte kein anderes Aufbauprinzip haben können, denn die Eigenschaften von niedermolekularen und hochmolekularen Polymerhomologen gehen ganz allmählich ineinander über. So sind z. B. bei den Polystyrolen Polymerisationsprodukte vom Polymerisationsgrad 2 bis 1000 bekannt, deren Eigenschaften sich allmählich mit wachsender Kettenlänge ändern. Die Niedermolekularen verhalten sich wie gewöhnliche organische Verbindungen, während bei den Höchstmolekularen die typischen „hochmolekularen" Eigenschaften, wie z. B. die Kolloidlöslichkeit, in Erscheinung treten. Solche polymerhomologen Reihen wurden in grösserer Zahl hergestellt, z. B. bei den Polyoxymethylenen[1]), bei den Polystyrolen[2]), bei den Polyvinylacetaten[3]), bei dem Kautschuk[4]) und bei den Cellulosen[5]). Bei letzteren Naturprodukten kommt man zu solchen polymerhomologen Verbindungen durch Abbau derselben, indem man ihre grossen Moleküle unter verschiedenen Bedingungen in kleinere zerlegt.

Die entscheidendste Frage war schliesslich, ob die primären Kolloidteilchen von hochmolekularen organischen Verbindungen, die Teilchen in sehr verdünnten Lösungen derselben, Makromoleküle oder Micellen sind. Bisher hatte man unter dem Einfluss der Kolloidchemie einen micellaren Aufbau der Kolloidteilchen angenommen, z. B. in Lösungen von Kautschuk und Celluloseacetaten in organischen Lösungsmitteln, oder von Cellulose in SCHWEIZERS Reagens. Aus Viscositätsuntersuchungen bei verschiedenen Stoffen ergab sich in folgender Weise, dass die primären Kolloidteilchen Makromoleküle sind.

Die relative Viscosität η_r einer Lösung steht mit deren Konzentration nach der Formel von EINSTEIN[6]) in folgender Beziehung:

$$\eta_r = 1 + K\frac{N \cdot \varphi}{V}, \qquad (1)$$

wobei K eine Konstante, N die Zahl der suspendierten Teilchen im Volumen V, φ das Eigenvolumen der Teilchen, η_r[7]) $= \frac{\eta_c}{\eta_0}$ ist. Die

[1]) Helv. chim. Acta 8, 41. 1925. [2]) Ber. Dtsch. chem. Ges. 62, 241. 1929. [3]) Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 1782. 1927. [4]) H. STAUDINGER und H. F. BONDY, Lieb. Ann. 468, 1. 1929. [5]) H. STAUDINGER und H. FREUDENBERGER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 63, 2331. 1930. H. STAUDINGER und O. SCHWEITZER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 63, 3132. 1930. [6]) EINSTEIN, Ann. Physik (4) 19, 301. 1906. [7]) η_r wird häufig als z bezeichnet.

relative Viscosität des Lösungsmittels ist $= 1$. Daher bedeutet der Ausdruck $\eta_r - 1$ oder $\frac{\eta_c}{\eta_0} - 1$ die Viscositätserhöhung, die in einem Lösungsmittel durch den gelösten Stoff hervorgerufen wird, und für diesen Ausdruck wurde deshalb die Bezeichnung spezifische Viscosität $= \eta_{sp}$ vorgeschlagen[1]). Diese Grösse ist charakteristisch für jeden Stoff; sie ist nicht unabhängig vom Lösungsmittel, doch ist sie bei verschiedenen Lösungsmitteln wenig verschieden, wenn homöopolare Molekülkolloide gelöst sind. Nach der Einsteinschen Formel ist die spezifische Viscosität proportional der Zahl der Teilchen, wenn das Volumen derselben gleich ist:

$$\eta_{sp} = K \frac{N \cdot \varphi}{V}. \tag{2}$$

Da $N = \frac{a \cdot N_L}{M}$ ist, wobei a die angewandte Menge Substanz, N_L die Loschmidtsche Zahl, M das Molekulargewicht ist, so ergibt sich:

$$\eta_{sp} = K \frac{a \cdot N_L}{V \cdot M} \varphi, \tag{3}$$

oder, da $\frac{a}{V} =$ der Konzentration c ist:

$$\eta_{sp} = K \frac{c \cdot N_L}{M} \varphi. \tag{4}$$

Danach ist $\frac{\eta_{sp}}{c}$ konstant, wenn eine und dieselbe Substanz in verschiedenen Konzentrationen gelöst wird:

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = K. \tag{5}$$

Dies ist auch für Suspensoide der Fall, z. B. für Gummiguttsuspensionen[2]). Ebenso ist $\frac{\eta_{sp}}{c}$ bei den Lösungen der Molekülkolloide konstant, allerdings nur so lange, als man Messungen in ganz verdünnten Lösungen, Sollösungen, in denen die Moleküle frei beweglich sind[3]), vornimmt. Die Abweichungen, die in konzentrierteren Lösungen, Gellösungen, eintreten, beruhen zum Teil darauf, dass die

---

[1]) H. Staudinger und W. Heuer, Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 222. 1930.

[2]) Vgl. die Umrechnung der Werte von M. Bancelin (C. r. **152**, 1382. 1911) nach dieser Formel bei H. Staudinger (Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 226. 1930).

[3]) Über den Begriff der Sollösung vgl. H. Staudinger (Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 929. 1930), ferner Abschn. VIII dieser Arbeit.

langen Moleküle nicht mehr frei beweglich sind, zum Teil auf Assoziationen. Besonders wichtig ist, dass diese Grösse $\frac{\eta_{sp}}{c}$ sich bei Molekülkolloiden bei verschiedenen Temperaturen nicht oder nur wenig ändert. Mit anderen Worten: das Volumen φ des gelösten Teilchens ist in einem grösseren Messbereich unabhängig von Konzentration und Temperatur. Diese Konstanz von φ beweist, dass die primären Kolloidteilchen, also die Kolloidteilchen in ganz verdünnter Lösung, Makromoleküle sind; denn bei einem micellaren Aufbau der Kolloidteilchen müsste sich φ je nach der Konzentration und je nach der Temperatur ändern, da in einer Micelle die einzelnen „Hauptvalenzketten" nur durch schwächere Kräfte zusammengehalten werden. Beispielsweise erleiden die φ-Werte von Seifenlösungen sehr erhebliche Schwankungen bei verschiedenen Temperaturen und Konzentrationen[1]).

Die obige Beweisführung gelang zuerst beim Polystyrol[2]), da die Makromoleküle dieses Stoffes eine gesättigte Paraffinkette vorstellen und deshalb besonders beständig sind. Bei entsprechenden Versuchen an Kautschuk oder Celluloselösungen findet man für $\frac{\eta_{sp}}{c}$ je nach Temperatur und Konzentration wechselnde Werte, und dies scheint zunächst für einen micellaren Aufbau der Kolloidteilchen zu sprechen. Tatsächlich liegen hier aber andere Verhältnisse vor: die Makromoleküle dieser Stoffe sind so empfindlich, dass nur unter besonderen Versuchsbedingungen, z. B. unter völligem Ausschluss von Luft, eine Konstanz der $\frac{\eta_{sp}}{c}$-Werte erreicht wird[3]).

Alle geschilderten Versuche zeigen, dass viele hochmolekulare Substanzen, wie auch Kautschuk und Cellulose, einen molekularen und nicht einen micellaren Aufbau haben[4]).

---

[1]) Unveröffentlichte Versuche von J. Ochiai. [2]) Vgl. H. Staudinger und W. Heuer, Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 222. 1930. [3]) Unveröffentlichte Versuche von H. F. Bondy. Vgl. ferner H. Staudinger und E. O. Leupold, Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 730. 1930. H. Staudinger und O. Schweitzer, Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 3132. 1930. H. Staudinger und H. Joseph, Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 2888. 1930. [4]) Bei Cellulosederivaten ist die Beweisführung schwieriger, da hier koordinative Bindungen zwischen den gelösten Molekülen und dem Lösungsmittel eintreten. Hier sind darum die $\frac{\eta_{sp}}{c}$-Werte bei verschiedenen Temperaturen nicht

V. Lösung der zweiten Frage: Bestimmung des Molekulargewichts.

1. Molekulargewichtsbestimmungen unlöslicher Verbindungen.

Man darf nicht ohne weiteres annehmen, dass ein unlöslicher homöopolarer organischer Körper besonders hochmolekular ist, denn die Löslichkeit hängt von der Bauart der Moleküle ab. Ein normaler Paraffinkohlenwasserstoff mit über 100 Kohlenstoffatomen in der Kette ist sehr schwer löslich, während ein methylsubstituiertes Paraffin gleicher Kettenlänge, wie es z. B. in einem hemikolloiden Hydrokautschuk vorliegt, infolge des unsymmetrischen Baues der Kette sich leicht löst[1]).

Den Polymerisationsgrad eines unlöslichen hochpolymeren Stoffes kann man dadurch feststellen, dass man in einer polymerhomologen Reihe die Änderung der physikalischen Eigenschaften, wie Schmelzpunkt, Löslichkeit und spez. Gewicht, von einem Glied zum anderen vergleicht[2]) Infolge der Zunahme der zwischenmolekularen Kräfte mit zunehmender Kettenlänge steigt nach den allgemeinen Erfahrungen in der organischen Chemie der Schmelzpunkt, während die Löslichkeit abnimmt. Ferner nimmt das spez. Gewicht mit zunehmendem Polymerisationsgrad zu, da die Zahl der grösseren zwischenmolekularen Abstände zugunsten der dichteren Hauptvalenzbindungen abnimmt. Bei den Polyoxymethylenen kommt man so durch einen Vergleich der physikalischen Eigenschaften der niederen Glieder der polymerhomologen Reihe, deren Molekulargewicht bestimmt werden kann, mit denen der unlöslichen höchstmolekularen Produkte zu dem Resultat, dass in letzteren mindestens 100 Formaldehydgruppen im Molekül gebunden sind[3]).

Besonders günstig gestaltet sich die Bestimmung des Molekulargewichts in den Fällen, in denen die langen Fadenmoleküle charakteristische Gruppen an ihrem Ende besitzen, wie es bei den unlöslichen Polyoxymethylendimethyläthern (γ-Polyoxymethylen) und den unlöslichen Polyoxymethylendiacetaten der Fall ist[4]). Bei den löslichen

konstant. Aber auch hier konnte der Nachweis geführt werden, dass die primären Kolloidteilchen Makromoleküle und nicht Micellen darstellen, da die Änderung der $\frac{\eta_{sp}}{c}$-Werte beim Erwärmen verschieden konzentrierter Lösungen eine gleichartige ist (vgl. H. Staudinger und O. Schweitzer, Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 2317. 1930).

[1]) Vgl. H. Staudinger, Helv. chim. Acta **13**, 1332. 1930. [2]) Vgl. H. Staudinger und R. Signer, Lieb. Ann. **474**, 172. 1929. [3]) Helv. chim. Acta 8, 41. 1925. Lieb. Ann. **474**, 145. 1929. [4]) Helv. chim. Acta 8, 41. 1925. Lieb. Ann. **474**, 145. 1929.

niederen Gliedern der entsprechenden polymerhomologen Reihen kann man feststellen, dass die Methoxyl- bzw. Acetylgruppen am Ende der Ketten gebunden sind, und so ergibt sich aus dem Methoxyl- bzw. Acetylgehalt der unlöslichen Produkte deren Polymerisationsgrad. So kommt man ebenfalls zu dem Resultat, dass etwa 100 Formaldehydgruppen in einer Kette vereinigt sind.

2. Molekulargewichtsbestimmungen bei kolloidlöslichen Verbindungen.

Wie oben gesagt, sind in den kolloiden Lösungen von Polystyrol, Kautschuk, Cellulose und Cellulosederivaten in entsprechenden Lösungsmitteln Makromoleküle und nicht Micellen gelöst. Es handelt sich nun darum, die Grösse dieser Moleküle festzustellen. Man hat bekanntlich Versuche gemacht, durch osmotische Bestimmungen oder durch Diffusionsmessungen die Teilchengrösse des Kautschuks und der Cellulosederivate in ihren kolloiden Lösungen zu ermitteln. Diese Werte hat man früher als Micellgewichte und nicht als Molekulargewichte bezeichnet, da man nicht wusste, dass die primären Kolloidteilchen Moleküle darstellen. Ferner setzt die Berechnung des Molekulargewichts nach einer dieser Methoden voraus, dass die Teilchen annähernd kugelförmig sind. Da die Makromoleküle fadenförmige Gestalt haben und in einer Dimension 1000mal länger sind als in beiden anderen, so ist es wahrscheinlich, dass hier sehr starke Abweichungen von den einfachen Gesetzen eintreten; es ist darum fraglich, ob die nach der osmotischen Methode ermittelten Werte wirklich die Molekülgrösse wiedergeben[1]).

Bei den relativ niedermolekularen hemikolloiden Produkten vom Durchschnittsmolekulargewicht 1000 bis 10000 lassen sich dagegen nach der kryoskopischen Methode richtige Molekulargewichte ermitteln. Da die Länge dieser Moleküle nicht sehr beträchtlich ist, so treten keine grossen Fehler bei Molekulargewichtsbestimmungen ein. Dies zeigt sich daran, dass man in verschiedener Konzentration und verschiedenen Lösungsmitteln gleiche übereinstimmende Werte für das Durchschnittsmolekulargewicht von hemikolloiden Polystyrolen erhält. Vor allem zeigten Versuche an Polyäthylenoxyden, dass bis zu einem Molekulargewicht von etwa 10000 die Molekulargewichtsbestimmungen noch zuverlässig sind, obwohl hier schon

[1]) Vgl. die Umrechnung von osmotischen Bestimmungen bei höherer Konzentration nach der allgemeinen Solvatationsgleichung von Wo. Ostwald (Koll. Z. **49**, 60. 1929).

Fadenmoleküle beträchtlicher Länge vorliegen. Denn das Molekulargewicht konnte hier auch durch Endgruppenbestimmung, und zwar durch Bestimmung des Acetylgehalts von Polyäthylenoxyddihydraten nach der Veresterung mit Essigsäureanhydrid ermittelt werden[1]. Beide Methoden gaben übereinstimmende Resultate:

$$\underbrace{CH_3CO-O}_{\text{Endgruppe}}-CH_2-CH_2-O-(CH_2-CH_2-O)_x-CH_2-CH_2-\underbrace{O-COCH_3}_{\text{Endgruppe}}$$

Es wurde weiter die Viscosität der Lösung von verschiedenen Hemikolloiden bestimmt. Es wurde dazu nicht, wie es früher häufig geschah, die Viscosität z. B. von 1%igen Lösungen der verschiedenen Stoffe verglichen, sondern es wurde ein Grundmolekül bzw. Bruchteile oder Vielfache desselben in 1 Liter gelöst. Eine solche grundmolare[2] Lösung ist also in ein und derselben polymerhomologen Reihe gleichkonzentriert. Dabei ergab sich, dass die spezifische Viscosität solcher gleichkonzentrierten Lösungen polymerhomologer Produkte sehr stark mit deren Molekulargewicht variiert, und zwar rufen wenige grosse Moleküle eine viel höhere Viscosität hervor als zahlreiche kleine. Bei hemikolloiden Produkten mit bekanntem Molekulargewicht ergab sich dabei folgende einfache Beziehung[3]:

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = K_m \cdot M. \tag{6}$$

K_m ist eine für jede polymerhomologe Reihe in einem bestimmten Lösungsmittel charakteristische Konstante. Diese Gleichung hat nur Gültigkeit, wenn im Gebiet verdünnter Lösungen gearbeitet wird, wo die Moleküle frei beweglich sind. Dieses Gesetz wurde bei höhermolekularen Paraffinen geprüft, deren Moleküle ebenfalls fadenförmig sind[4].

Schon früher hatte man häufig einen Zusammenhang zwischen Viscosität und Molekulargewicht speziell in der Reihe der polymeren Kohlenhydrate angenommen[5]. So hat W. Biltz[6]) z. B. bei verschiedenen Stärkepräparaten festgestellt, dass die höhermolekularen

---

[1]) Unveröffentlichte Versuche von H. Lohmann. Vgl. ferner H. Staudinger und O. Schweitzer, Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**, 2395. 1929. [2]) Abgekürzt als molar bezeichnet. [3]) Vgl. H. Staudinger und W. Heuer, Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 222. 1930. H. Staudinger, Koll. Z. **51**, 71. 1930. [4]) Vgl. H. Staudinger und R. Nodzu, Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 721. 1930. [5]) Vgl. die Zusammenstellung von Literaturzitaten auf dem Cellulosegebiet bei J. Sakurada (Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 2027. 1930). [6]) W. Biltz, Z. physikal. Ch. **83**, 703. 1913. Ber. Dtsch. chem. Ges. **46**, 1533. 1913.

Produkte höherviscose Lösungen geben. Weiter hat vor allem H. OST[1]) den Abbau von Cellulose durch Viscositätsbestimmungen verfolgt. Beziehungen zwischen Viscosität und Molekulargewicht verfolgten E. BERL[2]) und weiter DUCLAUX und WOLLMANN[3]) bei Cellulosenitraten. Diese früheren Versuche fanden aber in kolloidchemischen Kreisen keine besondere Beachtung, weil man den Kolloidteilchen einen micellaren Bau zusprach und die Viscositätserscheinungen mit einer Solvatation von Micellen in Zusammenhang brachte. Diese früheren Versuche konnten so lange keinen Aufschluss über den Zusammenhang zwischen Viscosität und Molekulargewicht ergeben, als man keine Klarheit über den Bau der Kolloidteilchen hatte. Erst die Versuche an Paraffinen[4]) und hochmolekularen synthetischen Polymeren zeigten, dass dieser früher vermutete Zusammenhang in der Tat besteht.

Die gefundene Gesetzmässigkeit ist dabei sehr auffallend; denn nach dem EINSTEINschen Gesetz sollte man erwarten, dass die Viscosität unabhängig vom Verteilungsgrad ist, dass es also einerlei ist, ob man wenige grosse oder viele kleine Moleküle löst, solange man gleichkonzentrierte Lösungen untersucht. Bei einigen Suspensoiden ist der Verteilungsgrad tatsächlich ohne Einfluss auf die Viscosität, wie M. BANCELIN[5]) bei Gummiguttsuspensionen fand. Auch bei eigentlichen Lösungen findet man das gleiche Ergebnis, wenn die Moleküle annähernd kugelförmige Gestalt haben: gleichkonzentrierte Lösungen von Mono- und Disacchariden haben ungefähr die gleiche spezifische Viscosität, obwohl die Lösungen des Monosaccharids fast doppelt so viele Moleküle enthalten als die des Disaccharids.

Diese Abweichungen vom EINSTEINschen Gesetz, die die Lösungen von Molekülkolloiden zeigen, hängen mit der fadenförmigen Gestalt ihrer Moleküle zusammen. Deshalb muss man unter Berücksichtigung dieser andersartigen Molekülform die EINSTEINsche Gleichung umformen. Das Volumen eines Fadenmoleküls kann dem eines langen

---

[1]) H. OST, Z. angew. Ch. **24**, 1892. 1911. **32**, 68. 1919. [2]) E. BERL, Chem. Ztrblt. **1908**, I, 1381. **1909**, I, 1275. [3]) J. DUCLAUX und E. WOLLMANN, Bl. Soc. chim. France **27**, 414. 1920. [4]) Über Viscositätsuntersuchungen an höheren Fettsäuren und Fettsäureestern wird später berichtet. [5]) M. BANCELIN, C. r. **152**, 1382. 1911. Bei Schwefelsolen zeigte dagegen S. ODÉN (Z. physikal. Ch. **80**, 709. 1912), dass die Viscosität nicht unabhängig vom Verteilungsgrad ist, sondern dass das Schwefelsol mit höherem Dispersitätsgrad höherviscose Lösungen liefert, als dasjenige mit grösseren Teilchen.

Zylinders vom Radius r und der Höhe h gleichgesetzt werden. Die Formel (4) lässt sich dann in folgender Weise schreiben:

$$\eta_{sp} = K \frac{c \cdot N_L}{M} r^2 \cdot \pi \cdot h. \tag{7}$$

In einer homologen wie in einer polymerhomologen Reihe ist der Radius der Moleküle r konstant und die Grösse h wächst proportional dem Molekulargewicht. So vereinfacht sich die Formel, da N_L und $r^2 \pi$ in die Konstante K einbezogen werden:

$$\eta_{sp} = K \cdot c. \tag{5}$$

Auch nach der umgeformten Gleichung sollte also bei Fadenmolekülen die spezifische Viscosität nur von der Konzentration abhängig sein, aber unabhängig von der Kettenlänge h. Also sollte z. B. eine grundmolare Lösung von verschiedenen polymerhomologen Polystyrolen die gleiche Viscosität aufweisen, einerlei, ob viele kleine oder ob wenige grosse Moleküle darin gelöst sind.

Da aber, wie oben gesagt, die spezifische Viscosität gleichkonzentrierter Lösungen proportional dem Molekulargewicht, also proportional der Kettenlänge, steigt, so zeigt dieses Ergebnis, dass ein gelöstes Fadenmolekül ein grösseres Volumen beansprucht, als seinem Eigenvolumen entspricht. Die Viscositätsmessungen ergeben, dass dieses grössere Volumen, die Wirkungssphäre oder der Wirkungsbereich von Fadenmolekülen, mit dem Quadrat der Moleküllänge wächst. Dieser Wirkungsbereich kann also rechnerisch dargestellt werden durch das Volumen eines flachen Zylinders[1]), der die Höhe des Durchmessers des Moleküls $2r$ hat und dessen Grundfläche $\left(\frac{h}{2}\right)^2 \pi$ ist. Danach lässt sich die Formel (7) wie folgt schreiben:

$$\eta_{sp} = K \frac{c \cdot N_L}{M} \left(\frac{h}{2}\right)^2 \pi \cdot 2r. \tag{8}$$

Da h in polymerhomologen Reihen proportional M wächst, so ergibt sich:

$$\eta_{sp} = K \frac{c \cdot N_L}{4} h \cdot \pi \cdot 2r. \tag{9}$$

[1]) Damit wird nicht die Anschauung verbunden, dass das Fadenmolekül um eine Mittelachse rotiert, sondern die Wirkungssphäre umfasst die Gesamtsumme der Schwingungen, welche das Fadenmolekül ausführt.

$K \frac{N_L}{4} \pi \cdot 2r$ kann als neue Konstante K_m zusammengefasst werden, welche Viscositäts-Molekulargewichtskonstante benannt wurde. Danach wird:

$$\eta_{sp} = K_m \cdot c \cdot h \qquad (10)$$

Bei sehr niedermolekularen polymerhomologen Produkten, bei denen die Moleküle noch keine ausgesprochen fadenförmige Gestalt haben, stimmt diese Gesetzmässigkeit nicht[1]), wohl aber bei einer grossen Zahl von hemikolloiden Produkten vom Molekulargewicht 1000 bis 10000, also bei Molekülen, die eine Länge von etwa 30 bis 300 Å haben und somit 10- bis 100mal länger als breit sind.

Es wurden bisher folgende Konstanten grössenordnungsmässig bestimmt (Tabelle 1).

Tabelle 1.

Stoff	Grundmolekül	Molekulargewicht des Grundmoleküls	Lösungsmittel	K_m	η des Monomeren bei 20°
Paraffine	CH_2	14	Tetrachlorkohlenstoff	$1{\cdot}1 \cdot 10^{-4}$	—
Polyprane[2]) (Hydrokautschuk)	C_5H_{10}	70	Benzol	$3 \cdot 10^{-4}$	—
Polyprene[2])	C_5H_8	68	„	$3 \cdot 10^{-4}$	—
Polyindene	C_9H_8	116	„	$2{\cdot}1 \cdot 10^{-4}$	0·018200
Polystyrole	C_8H_8	104	„	$2{\cdot}5 \cdot 10^{-4}$	0·007633
Polyanethole	$C_{10}H_{12}O$	148	„	$4{\cdot}5 \cdot 10^{-4}$	0·029316
Polyäthylenoxyde	C_2H_4O	44	Wasser	$2{\cdot}0 \cdot 10^{-4}$	—
Acetylcellulosen	$C_6H_7O_2(COCH_3)_3$	288	*m*-Kresol	$16 \cdot 10^{-4}$	—
Abgebaute Cellulosen	$C_6H_{10}O_5$	162	Schweizerlösung	$6 \cdot 10^{-4}$	—

Da die in Gleichung (6) wiedergegebene Gesetzmässigkeit speziell für Fadenmoleküle gilt, so kann man diese benutzen, um das unbekannte Molekulargewicht derjenigen hochmolekularen Stoffe zu be-

[1]) Z. B. bei den niedermolekularen Polymeren vom Polymerisationsgrad 2 bis 8 des α-Methylstyrols (vgl. H. STAUDINGER und F. BREUSCH, Ber. Dtsch. chem. Ges. 62, 445. 1929.

[2]) Dabei ist es von Interesse, dass die Polyprene und Polyprane, also die Kautschuke und die Hydrokautschuke, grössenordnungsmässig dieselbe Konstante ergeben. Die Doppelbindungen im Kautschuk, die sich chemisch sehr bemerkbar machen, spielen also für die Viscosität keine Rolle, sondern bei den Viscositätserscheinungen kommt es wesentlich auf die Länge der Moleküle an.

stimmen, bei denen polymerhomologe Reihen bekannt sind und bei deren niederen Gliedern die Konstante K_m bestimmt wurde. Dabei wird die Voraussetzung gemacht, dass die bei den Hemikolloiden gefundene Gesetzmässigkeit auch bei den höchstmolekularen Produkten ohne allzu grosse Abweichung gültig ist, eine Voraussetzung, die auf Grund der fadenförmigen Gestalt und des gleichen Baues der Moleküle Berechtigung hat. Denn gerade bei diesen makromolekularen Stoffen ist die fadenförmige Gestalt der Moleküle besonders ausgeprägt, sie sind etwa 1000mal so lang wie breit.

Zur Feststellung des Molekulargewichts des höchstmolekularen Polystyrols[1]), des Kautschuks[2]) und der Cellulose[3]) bestimmt man die Viscosität dieser makromolekularen Stoffe in sehr verdünnter Lösung. Dabei müssen die Messungen an Polymerhomologen in solcher Konzentration ausgeführt werden, dass die η_{sp}-Werte bei Lösungen der einzelnen Glieder annähernd gleich sind und 0·1 bis höchstens 0·5 betragen. Nur derartig niederviscose Lösungen sind Sollösungen, in denen die Moleküle frei beweglich sind. In höherviscosen Lösungen, Gellösungen, gelten nicht mehr die einfachen Beziehungen. Bei Hemikolloiden vom Molekulargewicht 1000 bis 10000 bestimmt man darum die Viscosität in 0·1- bis höchstens 1 mol. Lösung; bei den genannten höhermolekularen Stoffen vom Molekulargewicht 100000 dagegen in etwa 0·01 mol. Lösung. Wollte man die Viscosität gleichkonzentrierter Lösungen von hoch- und niedermolekularen Produkten vergleichen, so würden beträchtliche Fehler unterlaufen, da man bei den niedermolekularen Produkten im Gebiet der Sollösung, bei den hochmolekularen Produkten im Gebiet der Gellösung misst[4]).

Aus dem Grade der Verdünnung bestimmt man die $\frac{\eta_{sp}}{c}$-Werte. Diese sind für die einzelnen Vertreter von polymerhomologen Reihen charakteristisch. Bei hemikolloiden Kohlenwasserstoffen liegen die $\frac{\eta_{sp}}{c}$-Werte zwischen 0·3 bis 3, bei Eukolloiden zwischen 10 und 50.

---

[1]) H. STAUDINGER und W. HEUER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 222. 1930. [2]) H. STAUDINGER und H. F. BONDY, Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 734. 1930. H. STAUDINGER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 921. 1930. [3]) H. STAUDINGER und H. FREUDENBERGER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 2331. 1930. H. STAUDINGER und O. SCHWEITZER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 3132. 1930. [4]) Es werden dann die $\frac{\eta_{sp}}{c}$-Werte viel zu hoch gefunden.

Der höchste, bei einem Polystyrol beobachtete $\frac{\eta_{sp}}{c}$-Wert ist 88; die $\frac{\eta_{sp}}{c}$-Werte bewegen sich also bei den einzelnen Gliedern einer polymerhomologen Reihe in sehr weiten Grenzen. Dies entspricht Unterschieden im Molekulargewicht von 1000 und 300000.

Das Molekulargewicht der hochmolekularen Produkte wird dann aus den so bestimmten $\frac{\eta_{sp}}{c}$-Werten mittels der Konstante K_m berechnet. Wie die Tabellen 2, 3, 4 und 5 zeigen, kommt man dadurch zu dem interessanten Ergebnis, dass der Polymerisationsgrad vom hochmolekularen Polystyrol, Kautschuk und Cellulose sehr hoch und in der Grössenordnung gleich ist. Es sind etwa 1000 Grundmoleküle zu einer langen Kette gebunden.

Molekulargewichtsbestimmungen der makromolekularen Produkte ergeben sich noch auf einem weiteren Weg. Durch die Untersuchungen von Arrhenius[1]), Berl und Bütler[2]), Duclaux und Wollmann[3]) ist bekannt, dass zwischen den relativen Viscositäten eines Stoffes bei verschiedenen Konzentrationen folgende einfache Beziehung besteht:

$$\eta_r = 10^{K_c \cdot c} \quad \text{also} \quad K_c = \frac{\log \eta_r}{c}. \qquad (10)$$

Diese Beziehung gilt nicht nur für Sollösungen, sondern auch für Gellösungen, solange keine Assoziationen erfolgen. Im Gebiet hochkonzentrierter Gellösungen treten starke Abweichungen infolge der Bildung von Assoziationen ein. Diese Konstante ist für verschiedene Vertreter in einer polymerhomologen Reihe charakteristisch. Sie steigt mit dem Durchschnittsmolekulargewicht an, wie schon Berl und Duclaux[4]) fanden. Für diese Konstante K_c wurde der Ausdruck Viscositätskonzentrationskonstante vorgeschlagen[5]).

Bestimmt man die Konstante K_c bei verschiedenen hemikolloiden Vertretern einer polymerhomologen Reihe mit bekanntem Molekulargewicht, so ergibt sich wieder eine einfache Beziehung zwischen deren Molekulargewicht und den Viscositätskonzentrationskonstanten, die

---

[1]) Arrhenius, Biochem. J. **11**, 112. 1917. Chem. Ztrblt. **1917**, II, 790. [2]) Berl, Chem. Ztrblt. **1908**, I, 1381. **1909**, I, 1275. **1910**, I, 2074. Cellulosechemie **1929**, 47. [3]) Duclaux und Wollmann, Bl. Soc. chim. France **27**, 414. 1920. [4]) J. Duclaux und E. Wollmann bezeichnen diese Konstante als spezifische Viscosität, während in dieser und in früheren Arbeiten η_{sp} als spezifische Viscosität eingeführt wurde. [5]) H. Staudinger, Koll. Z. **51**, 83. 1930.

in erster Annäherung durch folgende Gleichung wiedergegeben werden kann:

$$M = K_{cm} \cdot K_c. \tag{11}$$

K_{cm}, die Molekulargewichts-Konzentrationskonstante, hat in der Reihe der Polyprene[1]), Polyprane[2]) und Polystyrole[3]) die Grösse 10^4 [4]), in der Reihe der Acetylcellulosen[5]) den Wert $1{\cdot}6 \cdot 10^3$.

Ermittelt man bei makromolekularen Produkten die Konstante K_c, z. B. in verschieden konzentrierten Lösungen von Polystyrol, Kautschuk und Acetylcellulosen in organischen Lösungsmitteln bzw. von Cellulose in SCHWEIZERS Reagens, so kann man mittels der Konstante K_{cm} deren Molekulargewicht berechnen. Man erhält dabei, wie die untenstehenden Tabellen zeigen, grössenordnungsmässig dieselben Werte, wie bei Berechnung des Molekulargewichts dieser Produkte nach der Konstante K_m. Danach kommen Polymerisationsgrade von 50 bis 100, wie sie bisher für Kautschuk und Cellulose von K. H. MEYER angenommen wurden, nicht in Betracht. Solche Polymerisationsgrade haben die Hemikolloide.

Nach diesen Messungen sind in den hochmolekularen Substanzen ausserordentlich grosse Moleküle vorhanden, wie man sie bisher nicht gekannt hat. Die Länge dieser Moleküle kann bis 5000 Å betragen, also die Wellenlänge des sichtbaren Lichts erreichen, der Durchmesser

Tabelle 2. Polystyrole [nach Versuchen von W. HEUER[6])].

Polystyrol polymerisiert bei	$\frac{\eta_{sp}}{c}$	$M = \frac{\eta_{sp}}{c \cdot K_m}$ K_m (Tetralin) $= 3 \cdot 10^{-4}$	$M = K_c \cdot K_{cm}$ $K_{cm} = 10^4$	Durchschnittl. Polymerisationsgrad
Höchstes, durch Fraktionierung erhaltenes Produkt	88	290000	350000	3000
Zimmertemperatur . .	42	140000	170000	1500
65° 17 Tage	30	100000	94000	1000
100° 53 „	23	77000	75000	750
150° 12 Stunden	12	40000	36000	400
260° 6 „	3·4	13000	9700	100

[1]) H. STAUDINGER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 921. 1930. [2]) H. STAUDINGER und R. NODZU, Helv. chim. Acta **13**, 1350. 1930. [3]) H. STAUDINGER, Koll. Z. **51**, 81. 1930. [4]) Es ist nicht überraschend, dass die Konstante K_{cm} in den verschiedenen Reihen den gleichen Wert hat. Auch die Konstante K_m der drei Reihen ist ungefähr gleich gross. [5]) H. STAUDINGER und H. FREUDENBERGER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 2331. 1930. [6]) H. STAUDINGER und W. HEUER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 222. 1930.

Tabelle 3. Polyprene [nach Versuchen von H. F. BONDY[1])].

Substanz	$\frac{\eta_{sp}}{c}$	$M = \frac{\eta_{sp}}{c \cdot K_m}$ $K_m = 3 \cdot 10^{-4}$	$M = K_c \cdot K_{cm}$ $K_{cm} = 10^4$	Durchschnittl. Polymerisationsgrad
Roher Heveakautschuk .	54·9	180000	160000	2500
Nach PUMMERER gereinigter Kautschuk, schwer löslich	21·8	73000	77000	1100
Nach PUMMERER gereinigter Kautschuk, leicht löslich	15·5	52000	56000	750
Balata	15·4	51000	52000	750
Mastizierter Kautschuk .	7·6	25000	30000	400

Tabelle 4.

Cellulosetriacetate [nach Versuchen von H. FREUDENBERGER[2])].

Substanz	$\frac{\eta_{sp}}{c}$	$M = \frac{\eta_{sp}}{c \cdot K_m}$ $K_m = 16 \cdot 10^{-4}$	$M = K_c \cdot K_{cm}$ $K_{cm} = 1{\cdot}6 \cdot 10^3$	Durchschnittl. Polymerisationsgrad
Nach OST[3]) bei gewöhnl. Temperatur 4 Monate	81·4	51000	47000	175
Faseriges Produkt, Böhringer Waldhof	69·2	43000	41000	150
Nach OST 7 Tage bei 30°	62·6	39000	38000	135
Nach OST 10 Tage bei 30°	52·6	33000	29000	110
Technisches Produkt I. G. Farbenindustrie .	47·0	29000	29000	100
Technisches Produkt Rhodiaseta	44·5	28000	26000	90

der Moleküle schwankt dagegen zwischen 3 bis 10 Å. Diese Fadenmoleküle haben also nur in einer Dimension die Grösse von Kolloidteilchen, in den beiden anderen Dimensionen die Grösse gewöhnlicher kleiner Moleküle.

Dabei ist zu beachten, dass diese Makromoleküle, die so ausserordentlich merkwürdige Gebilde darstellen, Endglieder einer Reihe

---

[1]) H. STAUDINGER und H. F. BONDY, Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 734. 1930. H. STAUDINGER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 921. 1930. [2]) H. STAUDINGER und H. FREUDENBERGER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 2331. 1930. [3]) H. OST, Z. angew. Ch. **32**, 68. 1919.

Tabelle 5. Cellulosen [nach Versuchen von O. SCHWEITZER[1])].

Substanz	$\frac{\eta_{sp}}{c}$	$M = \frac{\eta_{sp}}{c \cdot K_m}$ $K_m = 6 \cdot 10^{-4}$	$M = K_c \cdot K_{cm}$ $K_{cm} = 5 \cdot 10^3$	Durchschnittl. Polymerisationsgrad
Ramie	132	220000	220000	1400
Gereinigte Baumwolle	112	190000	190000	1200
Mercerisierte Baumwolle, ½ Stunde 0°, 12%ige Lösung	82	140000	147000	850
Sulfit-Cellulose WUPPERMANN	51	80000	95000	500
Bemberg-Cellulose aus Spinnlösung	30	50000	60000	350
Cellulosedextrin, hochmolekular	23·9	40000	38700	250
Cellulosedextrin, niedermolekular	3·1	5000	6250	35

von polymerhomologen Molekülen sind, die alle gleiche Bauart und nur Unterschiede in der Kettenlänge haben. Sie sind also kontinuierlich verbunden mit den kleinsten Molekülen, die die Eigenschaften einfacher organischer Moleküle haben.

VI. Hochmolekulare Stoffe im festen Zustand.

Die synthetischen hochmolekularen Stoffe sind teils amorph, teils kristallisiert. Ein prinzipieller Unterschied zwischen diesen beiden Zuständen besteht nicht[2]); denn im amorphen wie im kristallisierten Zustand sind ihre Fadenmoleküle parallel gelagert. Bei einem symmetrischen Bau der langen Moleküle ordnen sich ihre einzelnen Atome gittermässig an, wie es bei den Paraffinen, den Polyoxymethylenen, den Polyäthylenoxyden und den Polydichloräthylenen[3]) der Fall ist. Polystyrole und Polyvinylacetate wurden bisher nur amorph erhalten. Hier behindern wahrscheinlich Unregelmässigkeiten im Bau der langen Moleküle die Kristallisation; diese rühren daher, dass hier zahlreiche Diastereoisomere, je nach der räumlichen Stellung der Substituenten, in der Kette möglich sind:

---

[1]) H. STAUDINGER und O. SCHWEITZER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 3132. 1930.
[2]) Vgl. H. STAUDINGER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**, 2902. 1929. [3]) Vgl. Helv. chim. Acta **13**, 832. 1930.

$Cl \quad Cl \quad Cl \quad Cl$ $C \quad C \quad C \quad C$ $CH_2 \; Cl \; CH_2 \; Cl \; CH_2 \; Cl \; CH_2 \; Cl$	Polydichlor-äthylenkette	Regelmässig gebaute Fadenmoleküle; kristallisieren.
$O \quad O \quad O \quad O$ $CH_2 \quad CH_2 \quad CH_2 \quad CH_2$	Polyoxy-methylenkette	
$C_6H_5 \quad C_6H_5$ $CH \quad CH \quad CH \quad CH$ $CH_2 \; C_6H_5 \; CH_2 \quad CH_2 \quad CH_2 \; C_6H_5$	Polystyrol-kette	Unregelmässig gebautes Fadenmolekül; kristallisiert nicht.

Der Kristallbau der hochpolymeren Verbindungen wurde verständlich, als auch hier, wie bei den Niedermolekularen, der Unterschied zwischen Hauptvalenzgitterkräften und Kristallvalenzgitterkräften (Molekulargitterkräften) gemacht wurde[1]). In den Ketten sind die Atome durch Hauptvalenzgitterkräfte gebunden. Die Ketten stehen untereinander im Kristall durch Molekülgitterkräfte im Zusammenhang.

Wesentlich ist weiter die Beobachtung, dass auch Fadenmoleküle ungleicher Länge sich gittermässig anordnen können, gerade so wie gleichartige Stäbe von verschiedener Länge sich bündelförmig anordnen lassen. Ein solches Gitter aus gleichartig gebauten, aber ungleich langen, parallel gelagerten Molekülen wurde als Makromolekülgitter[2]) bezeichnet. Die alten Vorstellungen der organischen Chemie, nach denen nur Stoffe mit Molekülen gleicher Grösse kristallisieren können, sind also unrichtig. Die Bildung eines Kristallits aus Molekülen ungleicher Grösse bedingt eine unregelmässige Ausbildung der Oberfläche[3]). Damit dürfte die starke Adsorptionsfähigkeit vieler hochmolekularer Substanzen zusammenhängen.

Dieser Kristallbau hochmolekularer Stoffe wurde zum erstenmal bei den Polyoxymethylenen festgestellt. Durch deren Untersuchung liess sich nachweisen, dass die grossen Moleküle über den Bereich der Elementarzelle weit hinausragen[4]); damit wurden die früheren Vorstellungen widerlegt, die bei hochmolekularen Stoffen aus der Grösse

---

[2]) Über den Unterschied zwischen Hauptvalenzgitterkräften und Kristallvalenzgitterkräften vgl. H. Staudinger (Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**, 3027. 1926). [3]) Über den Kristallbau hochmolekularer Stoffe vgl. H. Staudinger und R. Signer (Z. Krist. **70**, 193. 1929). [4]) Vgl. dazu K. Herrmann, O. Gerngross und W. Abitz (Z. physikal. Ch. (B) **10**, 371. 1930), die ganz ähnliche Anschauungen bei Eiweisskörpern entwickeln. [1]) Vgl. H. Staudinger, H. Johner, R. Signer, G. Mie und J. Hengstenberg, Z. physikal. Ch. **126**, 425. 1927.

der Elementarzelle auf die Grösse des Moleküls schliessen wollten, und so zu der Anschauung kamen, dass die Naturstoffe niedermolekular seien.

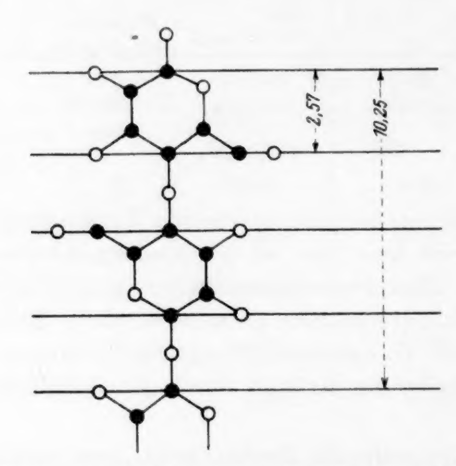


Fig. 1. Ketten der Cellulose nach SPONSLER und DORE 1926.

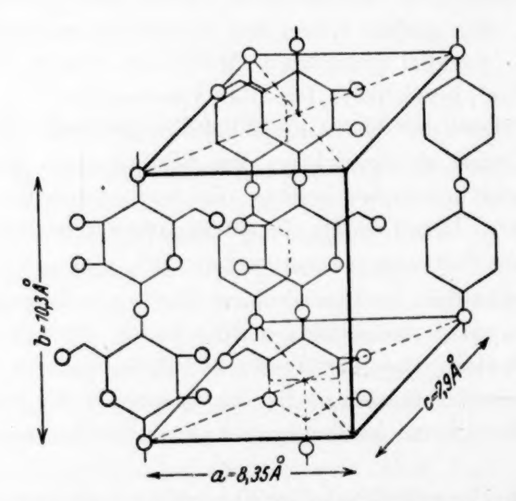


Fig. 2. Ketten der Cellulose nach K. H. MEYER und H. MARK 1928.

Nachdem der Aufbau der Polyoxymethylenketten in chemischer Hinsicht festgestellt und nachdem der Kristallbau derselben geklärt war, wurde von K. H. MEYER und H. MARK ein ganz gleichartiges

Bauprinzip auch bei der Cellulose[1]), bei dem Kautschuk[2]) und bei den Eiweissstoffen[3]) angenommen. Dabei modifizierten sie Vorstellungen von SPONSLER und DORE[4]) neueren chemischen Erfahrungen entsprechend um, wie Fig. 1 und 2 zeigen.

VII. Röntgenographische Untersuchungen bei der Erforschung hochmolekularer Stoffe.

Nachdem zahlreiche Röntgenuntersuchungen an Hochpolymeren, vor allem an Cellulose, vorgenommen worden sind, ist es von Interesse festzustellen, wie weit diese zur Konstitutionsaufklärung derselben beigetragen haben. Es ist zu prüfen, ob dieselben in einer der drei für die Konstitutionsaufklärung grundlegenden Fragen einen Entscheid liefern können.

1. Bauprinzip.

Bei hochmolekularen Stoffen von kompliziertem Bau, wie die Naturkörper, lässt sich durch Röntgenuntersuchungen nicht entscheiden, ob die Grundmoleküle durch normale Kovalenzen zu einer Kette gebunden sind, oder durch andere Valenzkräfte, z. B. durch koordinative Kovalenzen. Das zeigen schon die früheren Fehlschlüsse über den Bau und die Molekülgrösse der Cellulose auf Grund der ersten röntgenometrischen Beobachtungen[5]). Erst nachdem die chemische Forschung speziell bei synthetischen Produkten die Existenz langer Ketten bewiesen hatte, wurden diese Erfahrungen auf die Cellulose und den Kautschuk übertragen und hier auf das Vorliegen von langen Kettenmolekülen geschlossen.

2. Molekülgrösse.

H. MARK und K. H. MEYER[6]) bestimmten die Molekülgrösse der Cellulose und des Kautschuks dadurch, dass sie mit Hilfe der von SCHERRER[7]) und von LAUE[8]) abgeleiteten Formeln aus der Verbreiterung der Ringe auf die Grösse der Kristallite, also der Micellen, analog

[1]) Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**, 593. 1928. [2]) Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**, 1939. 1928. [3]) Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**, 1932. 1928. [4]) SPONSLER und DORE, Colloid Symposium Monograph **1926**, 174. Vgl. die Übersetzung dieser Arbeit in Cellulosechemie **11**, 186. 1930. [5]) Vgl. E. OTT, Physikal. Z. **27**, 174. 1926. Chem. Ztrblt. **1926**, I, 3028. H. MARK, Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**, 2998. 1926. [6]) K. H. MEYER, Z. angew. Ch. **41**, 935. 1928. K. H. MEYER und H. MARK, Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**, 593. 1928. Vgl. weiter J. HENGSTENBERG und H. MARK, Z. Krist. **69**, 271. 1928. [7]) SCHERRER in ZSIGMONDY, Lehrbuch der Kolloidchemie, 4. Aufl., S. 387. 1920. [8]) LAUE, Z. Krist. **64**, 115. 1926.

dem Vorgehen von R. O. Herzog[1]) schlossen. Dabei ist aber noch keineswegs bewiesen, dass dieses bei Goldsolen brauchbare Verfahren zur Bestimmung der Kristallitgrösse der Cellulose und anderer hochmolekularer Produkte anwendbar ist. Dieser Beweis müsste erst durch Untersuchungen von Produkten mit bekanntem Molekulargewicht erbracht werden. Die Autoren machen weiter die Annahme, dass durch einen Kristallit Hauptvalenzketten hindurchziehen, und kommen so zu Angaben, dass die Micelle des Kautschuks bzw. der Cellulose aus Hauptvalenzketten aufgebaut ist, in denen etwa 100 bis 150 Grundmoleküle gebunden sind. Diese Annahmen werden dadurch gestützt, dass bei den Polyoxymethylenen und bei anderen synthetischen Hochpolymeren eine Bindung von etwa 100 Grundmolekülen zu langen Ketten nachgewiesen worden ist. Solche Übertragungen sind aber nur mit Vorsicht vorzunehmen; denn Polymere von dieser Kettenlänge haben hemikolloiden Charakter, während Kautschuk und Cellulose, die zum Unterschied von den Hemikolloiden hochviscose Lösungen geben, viel höhermolekular[2]) sind. Aber das chemische Tatsachenmaterial wird in röntgenographischen Arbeiten zu wenig beachtet; so sind in die neuere Literatur[3]) über Kautschuk und Cellulose irrige Angaben über ihre Molekülgrösse eingedrungen.

Auch E. Ott[4]) kommt in einer erneuten Röntgenuntersuchung der Polyoxymethylene zu unrichtigen Angaben der Kettenlänge dieser Produkte. Es ist nach verschiedenen Methoden nachgewiesen, dass im γ-Polyoxymethylen mindestens 100 Grundmoleküle zu einer langen Kette gebunden sind, und es ist weiter nachgewiesen, dass alle Polyoxymethylene aus Gemischen von Polymerhomologen bestehen. Die Ottschen Angaben, dass das γ-Polyoxymethylen einen Polymerisationsgrad von 60, das δ-Polyoxymethylen einen solchen von 24 hat, stehen mit den chemischen Befunden im Widerspruch[5]).

---

[1]) R. O. Herzog, Ber. Dtsch. chem. Ges. **58**, 1254. 1925. J. physical Chem. **30**, 457. 1926. Chem. Ztrblt. **1926**, II, 387. [2]) Vgl. H. Staudinger, Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**, 3036. 1926. [3]) Vgl. z. B. Wittig, Stereochemie, S. 332. Leipzig 1930. Richter-Anschütz, Chemie der Kohlenstoffverbindungen, Bd. I, 12. Aufl. S. 809. [4]) E. Ott, Z. physikal. Ch. (B) **9**, 378. 1930. [5]) In dieser Arbeit kommt ferner nicht zum Ausdruck, dass E. Ott früher ganz andere Schlussfolgerungen aus röntgenographischen Untersuchungen gezogen hat (vgl. Physikal. Z. **27**, 174. 1926. Chem. Ztrblt. **1926**, I, 3028. Naturw. **14**, 320. 1926), und dass die Aufklärung des Baues des Polyoxymethylens der Arbeit von G. Mie und J. Hengstenberg (vgl. Z. physikal. Ch. **126**, 425. 1927) zu verdanken ist. Vgl. dazu H. Staudinger und R. Signer, Helv. chim. Acta **11**, 1047. 1928.

3. Endgruppen.

Zur Feststellung von Endgruppen der langen Moleküle kann die röntgenographische Methode nichts leisten. Diese Endgruppen sind kleine Unregelmässigkeiten[1]) im Kristall, die sich der Röntgenuntersuchung entziehen. In sehr hochmolekularen Ringen sind die beiden Ringhälften parallel angeordnet, so dass diese Ringe mit Doppelfäden zu vergleichen sind[2]). Bei röntgenographischen Untersuchungen kann man zwischen einfachen Fadenmolekülen und solchen Doppelfäden keinen Entscheid treffen.

4. Bedeutung röntgenographischer Untersuchungen.

So sind die Hauptprobleme bei der Konstitutionsaufklärung hochmolekularer Verbindungen durch röntgenographische Untersuchungen nicht gelöst worden. Ihre Bedeutung liegt auf anderem Gebiet. Sie dienen vor allem der Feststellung, ob ein hochmolekularer Körper kristallisiert ist oder nicht. So haben z. B. die hemikolloiden Polystyrole und das hemikolloide Polydichloräthylen[3]) äusserlich gleiches Aussehen — es sind pulverförmige Körper. Die Röntgenuntersuchung ergibt aber, dass ersteres zum Unterschied von letzterem amorph ist. Die in der Regel pulverförmigen Polyoxymethylene lassen sich auch in Form eines Glases oder Films erhalten (nach Untersuchungen von W. Kern), aber auch diese Modifikationen, die amorph aussehen, sind wie die pulverförmigen kristallisiert[4]).

Die röntgenographischen Untersuchungen können weiter wertvolle Aufschlüsse über Veränderungen im Kristallbau z. B. bei topochemischen Reaktionen geben, wie sie von H. Ambronn[5]), R. O. Herzog[6]) bei der Cellulose beobachtet worden sind, und wie sie z. B. beim Mercerisieren, Nitrieren und Acetylieren der Cellulose erfolgen. Weiter können sie wichtige Aufschlüsse über den Zusammenhang zwischen Kristallbau und Festigkeit der Fasern vermitteln.

---

[1]) Vgl. G. Mie und J. Hengstenberg, Z. physikal. Ch. **126**, 435. 1927. [2]) Vgl. J. R. Katz, Z. angew. Ch. **41**, 329. 1928. Z. physikal. Ch. (B) **5**, 327. 1929. [3]) Nach Untersuchungen von H. Hertlein und H. Sauter (Helv. chim. Acta **13**, 807. 1930). [4]) Untersuchungen von H. Sauter. Die Kristallite sind hier viel kleiner als bei den pulverförmigen Modifikationen. [5]) H. Ambronn, Koll. Z. **13**, 200. 1913. [6]) R. O. Herzog, Ber. Dtsch. chem. Ges. **57**, 329 und 750. 1924. J. physical Chem. **30**, 457. 1926.

VIII. Molekülkolloide in Lösung.

Um die merkwürdige Viscosität von kolloiden Lösungen hochmolekularer Stoffe, wie von Kautschuk- und Celluloselösungen zu erklären, hatte man früher angenommen, dass in denselben stark solvatisierte Micellen vorliegen[1]), analog wie die hohe Viscosität von Seifenlösungen mit der Solvatation der Micellen in Zusammenhang gebracht wird. Es war aber bei synthetischen Produkten nachgewiesen worden, vor allem durch die Herstellung der polymerhomologen Reihen und durch Viscositätsuntersuchungen an deren verschiedenen Vertretern, dass die Hochpolymeren nicht micellar, sondern molekular gelöst sind. In einer weiteren Arbeit schlossen sich H. Fikentscher und H. Mark[2]) dieser Auffassung an. Sie nahmen an, dass in Lösungen von Celluloseacetaten bzw. -nitraten und von Kautschuk Moleküle vorhanden sind und nicht Micellen, wie früher K. H. Meyer und H. Mark[3]) angenommen hatten. Um die hohe Viscosität der Lösungen zu erklären, entwickelten sie die Vorstellung, dass diese Moleküle solvatisiert seien, und dass diese Solvatschicht proportional der Moleküllänge zunehme. Durch Viscositätsuntersuchungen lässt sich aber nachweisen, dass auch diese Auffassung nicht zutreffend ist; denn eine solche grosse Solvatschicht müsste sich mit wechselnder Temperatur stark ändern, da die Lösungsmittelmoleküle nur locker gebunden sind, und dies müsste in einer Änderung der φ-Werte zum Ausdruck kommen. Diese φ-Werte sind aber, wie im Abschn. IV auseinandergesetzt, in verdünnten Lösungen von Molekülkolloiden bei verschiedenen Temperaturen konstant[4]). Die Solvatschicht homöopolarer Verbindungen ist nur monomolekular und ändert sich bei Temperaturerhöhung nicht wesentlich. Die Solvatation kann mit der Adsorption verglichen werden; es ist nachgewiesen, dass bei Adsorptionen nur monomolekulare Schichten von Gasen oder Lösungsmitteln adsorbiert werden.

Aus der Tatsache der Existenz von Fadenmolekülen in Lösung[5]) ergibt sich eine einfache Erklärung für die abnorm hohe Viscosität der Lösung und für die Quellungsfähigkeit, also für Erscheinungen, die charakteristisch für hochmolekulare Substanzen sind und Ver-

---

[1]) Über den Vergleich von Seifenmicellen mit Kautschuk vgl. K. H. Meyer und H. Mark (Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**, 1945. 1928). [2]) H. Fikentscher und H. Mark, Koll. Z. **49**, 135. 1929. [3]) K. H. Meyer und H. Mark, Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**, 593. 1928. [4]) Vgl. H. Staudinger und W. Heuer, Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**, 2933. 1929. [5]) Vgl. dazu R. Signer, Über die Strömungsdoppelbrechung der Molekülkolloide (Z. physikal. Ch. (A) **150**, 257. 1930).

anlassung gaben, diesen ein besonderes Bauprinzip zuzusprechen. Nach den im Abschn. V wiedergegebenen experimentellen Befunden steigt die spezifische Viscosität gleichkonzentrierter Lösungen polymerhomologer Verbindungen proportional mit dem Molekulargewicht an. Die gefundene Gesetzmässigkeit findet eine Erklärung darin, dass der Wirkungsbereich der Moleküle nicht proportional mit seiner Länge zunimmt, sondern proportional mit dem Quadrat seiner Länge. Also ist:

$$\frac{\varphi_1}{\varphi_2} = \frac{M_1^2}{M_2^2}. \tag{13}$$

Dagegen nimmt die Zahl der Fadenmoleküle proportional mit der Zunahme des Molekulargewichts ab.

Man berechnet also den Wirkungsbereich eines Fadenmoleküls unter der Annahme, dass sein Volumen gleich ist dem eines flachen Zylinders[1]), dessen Höhe dem Durchmesser des Moleküls d entspricht, und dessen Radius gleich der halben Kettenlänge $\frac{x \cdot l}{2}$ ist, wobei x der Polymerisationsgrad, l die Länge des Grundmoleküls ist. Der Wirkungsbereich Wi eines Fadenmoleküls ist also:

$$Wi = \left(\frac{x \cdot l}{2}\right)^2 \cdot \pi \cdot d. \tag{14}$$

An zwei Beispielen wird gezeigt, wie der Gesamtwirkungsbereich der Moleküle in einer 0·1 grundmol. Lösung sich mit dem Polymerisationsgrad ändert (vgl. Tabelle 6 und 7).

Aus diesen Tabellen ersieht man, dass bei niedermolekularen Stoffen vom Polymerisationsgrad 10 der Gesamtwirkungsbereich der Moleküle in einer 0·1 grundmol. Lösung im Verhältnis zum Volumen der Lösung sehr gering ist, dass also diese Moleküle wie die anderer niedermolekularer Körper freie Beweglichkeit in Lösung haben. Bei den höchstmolekularen Stoffen vom Polymerisationsgrad 1000 ist der Gesamtwirkungsbereich der Moleküle grösser, als das zur Verfügung stehende Volumen der Lösung. Die Moleküle sind zwar gelöst, haben aber nicht freie Beweglichkeit. Es ist also in diesen kolloiden Lösungen der höchstmolekularen Stoffe ein merkwürdiger Lösungszustand vorhanden, der sich bei niedermolekularen Stoffen nicht vorfindet. Für diesen wurde die Bezeichnung Gellösung vorgeschlagen, weil es ein Mittelzustand zwischen einem Gel und einer echten Lösung, einer Sollösung, ist. Letztere

1) Vgl. Anm. 1, S. 406.

Tabelle 6. Polyprene.

Substanz	Durchschnitts-molekulargewicht	Durchschnitts-polymerisationsgrad	Zahl der Moleküle in 1 cm³ einer 0·1 mol. Lösg.	Wirkungsbereich eines Moleküls in Å³ [1]	Wirkungsbereich aller Moleküle in 1 cm³ einer 0·1 mol. Lösung in Å³	Wirkungsbereich als Prozent des Gesamtvolumens	Grenzkonzentration, Übergang einer echten Lösung in eine Gellösung bei Konzentrationen in Mol	in Prozent
Gereinigter Kautschuk, hochmolekulares Polypren	68000	1000	$6 \cdot 10^{16}$	$4 \cdot 10^{7}$	$2{\cdot}4 \cdot 10^{24}$	240	0·04	0·27
Hemikolloides Polypren, abgebauter Kautschuk	6800	100	$6 \cdot 10^{17}$	$4 \cdot 10^{5}$	$2{\cdot}4 \cdot 10^{23}$	24	0·4	2·7
Niedermolekulares Polypren .	680	10	$6 \cdot 10^{18}$	$4 \cdot 10^{3}$	$2{\cdot}4 \cdot 10^{22}$	2·4	4	27

Tabelle 7. Cellulosen.

Substanz	Durchschnitts-molekulargewicht	Durchschnitts-polymerisationsgrad	Zahl der Moleküle in 1 cm³ einer 0·1 mol. Lösg.	Wirkungsbereich eines Moleküls in Å³ [2]	Wirkungsbereich aller Moleküle in 1 cm³ einer 0·1 mol. Lösung in Å³	Wirkungsbereich als Prozent des Gesamtvolumens	Grenzkonzentration, Übergang einer echten Lösung in eine Gellösung bei Konzentrationen in Mol	in Prozent
Gereinigte Baumwolle	162000	1000	$6 \cdot 10^{16}$	$1{\cdot}6 \cdot 10^{8}$	$9{\cdot}6 \cdot 10^{24}$	960	0·01	0·16
Mercerisierte Cellulose	81000	500	$1{\cdot}2 \cdot 10^{17}$	$4 \cdot 10^{7}$	$4{\cdot}8 \cdot 10^{24}$	480	0·02	0·32
Abgebaute Cellulose	16200	100	$6 \cdot 10^{17}$	$1{\cdot}6 \cdot 10^{6}$	$9{\cdot}6 \cdot 10^{23}$	96	0·1	1·6
Cellodextrin, hochmolekular .	8100	50	$1{\cdot}2 \cdot 10^{18}$	$4{\cdot}0 \cdot 10^{5}$	$4{\cdot}8 \cdot 10^{23}$	48	0·2	3·2
Cellodextrin, niedermolekular.	1620	10	$6 \cdot 10^{18}$	$1{\cdot}6 \cdot 10^{4}$	$9{\cdot}6 \cdot 10^{22}$	9·6	1·0	16

[1]) Länge des Isoprenrestes = 4·2 Å, Durchmesser = etwa 3 Å. Die obigen Zahlen differieren etwas von den in der ersten Tabelle (Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 931. 1930) veröffentlichten. Dort wurde angenommen, dass die Kautschukmoleküle Doppelfäden darstellen. Aber dies ist nicht zutreffend, da der gelöste Kautschuk durch Abbau aus dem ungelösten sich bildet und dabei einfache Fadenmoleküle entstehen. [2]) Länge des Glucoserestes 5·2 Å, Durchmesser 7·5 Å nach Sponsler und Dore. Bei der obigen Berechnung wird ausser acht gelassen, dass sich bei der Lösung von Cellulose in Schweizers Reagens ein komplexes Kupfersalz bildet. Der Wirkungsbereich dieser Moleküle ist noch grösser als der oben berechnete (vgl. H. Staudinger und

ist eine solche Lösung, in der Moleküle oder Teilchen von kolloiden Dimensionen gelöst sind und freie Beweglichkeit haben; sie ist ihrerseits durch Übergänge mit den normalen Lösungen niedermolekularer Stoffe verbunden.

Es ist von grossem Interesse, in den polymerhomologen Reihen für die verschiedenen Polymerisationsgrade diejenigen Konzentrationen zu berechnen, in denen der Gesamtwirkungsbereich der gelösten Stoffe gleich ist dem zur Verfügung stehenden Lösungsvolumen. Diese Konzentration wird als *Grenzkonzentration* bezeichnet. Es ergibt sich, dass bei hochpolymeren Stoffen diese Grenzkonzentration im Gebiet ganz verdünnter Lösungen liegt. 1- bis 5%ige Lösungen von Kautschuk in Benzol und Cellulose in SCHWEIZERs Reagens, Lösungen, mit denen gewöhnlich gearbeitet wird, sind Gellösungen. Da nur sehr verdünnte Lösungen der hochmolekularen Stoffe Sollösungen darstellen, die mit den verdünnten Lösungen niedermolekularer Stoffe verglichen werden können, ersieht man die grosse Schwierigkeit, Molekulargewichtsbestimmungen dieser Stoffe nach den normalen Methoden, nach der osmotischen oder der Diffusionsmethode ausführen zu können. Darum haben hier die Viscositätsbestimmungen eine so besondere Bedeutung. Denn schon in ganz verdünnten Lösungen hochmolekularer Stoffe wird die Viscosität des Lösungsmittels durch die wenigen gelösten Moleküle messbar erhöht.

Um z. B. beim Kautschuk vom Polymerisationsgrad 1000 eine Lösung herzustellen, in der der Gesamtwirkungsbereich der Moleküle 10% des verfügbaren Volumens wäre, dürfte diese Lösung nur 0·027 %ig sein; denn die Grenzkonzentration einer Kautschuklösung liegt bei 0·27% Gehalt. Erst in einer 0·027%igen Lösung haben die Moleküle einen so weiten Abstand, dass eine solche Lösung mit einer 10%igen Lösung eines niedermolekularen Stoffes verglichen werden kann. Die Zahl der Kautschukmoleküle ist in einer solchen Lösung so gering, dass man bei osmotischen Messungen messbare Effekte kaum feststellen kann.

Durch die Feststellung, dass in konzentrierteren Lösungen hochmolekularer Stoffe ein merkwürdiger Lösungszustand vorhanden ist, finden auch die verschiedenen Erscheinungen, die man in solchen Lösungen beobachtet hat, eine Erklärung. Nur im Gebiet der Sollösung, also in sehr verdünnter Lösung, steigt die Viscosität proportional mit der Konzentration. Im Gebiet der Gellösung findet dagegen ein stärkerer Viscositätsanstieg statt als der Konzentrationszunahme

entspricht[1]). Dieser beruht darauf, dass die Moleküle sich gegenseitig behindern. Die hohe Viscosität, die bei den 1- bis 5%igen Lösungen von Kautschuk auffällt, beruht also darauf, dass hier eine sehr starke gegenseitige Behinderung der Moleküle vorliegt, denn der Gesamtwirkungsbereich der Moleküle ist mehrfach grösser, als das zur Verfügung stehende Volumen. Die früheren Erklärungen, die eine Micellbildung oder eine starke Solvatation der Moleküle annahmen, sind also unrichtig.

Weiter hat man sich vielfach mit den Abweichungen vom HAGEN-POISEUILLEschen Gesetz beschäftigt, die Lösungen hochmolekularer Stoffe zeigen. Auch hier ist die Erklärung eine einfache. Diese Abweichungen treten nur im Gebiet der Gellösung auf. Die gegenseitige Störung der langen Moleküle ist dafür verantwortlich. Bei der Strömung werden diese Moleküle parallel gelagert, wie hauptsächlich die Versuche von R. SIGNER[2]) über die Strömungsdoppelbrechung von Molekülkolloiden zeigen: durch die Parallellagerung werden die gegenseitigen Störungen der Moleküle geringer; dies macht sich dadurch bemerkbar, dass die Fliessgeschwindigkeit rascher zunimmt, als der Druckzunahme entspricht. Diese Abweichungen vom HAGEN-POISEUILLEschen Gesetz hängen danach von der Molekülgrösse ab; sie werden nur bei sehr hochmolekularen Stoffen beobachtet. Nach den jetzigen Erfahrungen zu schliessen, treten sie bei Fadenmolekülen auf, wenn dieselben eine Länge von etwa 1000 Å und mehr haben, und treten um so stärker in Erscheinung, je länger die Moleküle sind[3]).

Auch die Quellungserscheinungen finden eine einfache Erklärung. In allen polymerhomologen Reihen beobachtet man, dass die niedermolekularen Glieder sich lösen, ohne zu quellen, während nur bei den höchstmolekularen Gliedern die Quellungserscheinungen eintreten. Bei den niedermolekularen Stoffen werden die Moleküle an der äusseren Schicht des festen Stoffes schnell herausgelöst, bevor das Lösungsmittel in das Innere des Stoffes eindringen kann[4]). Bei den hochmolekularen Stoffen erfolgt das Herauslösen so langsam, dass die Moleküle des Lösungsmittels Zeit finden, in das Innere des Stoffes einzudringen und die langen Moleküle zu solvatisieren, ohne dass

---

[1]) Vgl. die Kurven in Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**, 3019. 1926. [2]) R. SIGNER, Z. physikal. Ch. (A) **150**, 257. 1930. [3]) Vgl. H. STAUDINGER und H. MACHEMER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**, 2922. 1929. Ferner H. STAUDINGER, Koll. Z. **51**, 87. 1930. H. STAUDINGER und H. F. BONDY, Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 728. 1930. [4]) Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**, 251. 1929.

Lösung eintreten kann. Dieses langsame Herauslösen ist bedingt durch die grösseren zwischenmolekularen Kräfte der höhermolekularen Stoffe, durch die langsamere Diffusionsgeschwindigkeit derselben, vor allem aber durch den grossen Wirkungsbereich der langen Moleküle. Der feste ungequollene Stoff geht so allmählich in eine Gelschicht über, in der die langen Moleküle noch parallel gelagert, aber schon solvatisiert sind; diese Gelschicht ist der Übergang zur Gellösung, welche endlich durch weitere Flüssigkeitsaufnahme in die Sollösung übergeht.

IX. Umsetzungen der Makromoleküle.

Beim Bearbeiten der hochmolekularen Stoffe, die aus Fadenmolekülen aufgebaut sind, macht man die Erfahrung, dass mit zunehmendem Polymerisationsgrad die Beständigkeit derselben geringer wird[1]). Diese Unbeständigkeit bei wachsender Moleküllänge kann man durch einen Vergleich veranschaulichen: Stäbe von gleichem Durchmesser zeigen ganz verschiedene Stabilität, je nachdem sie lang oder kurz sind. Diese Unterschiede in der Stabilität machen sich bei Stäben nur bemerkbar, wenn sie isoliert sind; in einem Bündel sind sie beständig. Gleiches gilt auch für Makromoleküle. Die Unbeständigkeit der makromolekularen Stoffe tritt nur in Lösung in Erscheinung, nicht aber im festen Zustand. Die Cellulose in der Faser ist stabil, zum Unterschied von gelöster Cellulose.

Diese langen Moleküle zeigen also gegenüber chemischen Reagenzien, wie Oxydationsmitteln, ferner beim Erwärmen eine viel geringere Beständigkeit als kleine Moleküle derselben Bauart. Sie werden dabei zu kürzeren Molekülen verkrakt. Bei der Grösse der Moleküle sind minimale Mengen eines Oxydationsmittels, z. B. Luftsauerstoff, hinreichend, um einen oxydativen Abbau hervorzurufen. So genügt z. B. bei Kautschuk und Balata die geringe Menge von Sauerstoff, der im Lösungsmittel gelöst ist, um die Moleküle weitgehend zu spalten[2]). Diese Veränderungen an langen Molekülen können durch Viscositätsmessungen leicht verfolgt werden. Die Viscositätsänderungen, die mit dem Abbau der Moleküle verbunden sind, gaben früher Anlass, einen micellaren Bau z. B. beim Kautschuk anzunehmen, denn man führte diese Viscositätsänderungen darauf zurück, dass Micellen

---

[1]) Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**, 3042. 1926. [2]) H. Staudinger und E. O. Leupold, Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 730. 1930. H. Staudinger und H. Joseph, Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 2888. 1930.

zerstört werden. Dass tatsächlich Viscositätsänderungen bei Kautschuk- und Celluloselösungen auf einem oxydativen Abbau beruhen, sieht man daran, dass beim Arbeiten unter völligem Ausschluss von Sauerstoff die $\frac{\eta_{sp}}{c}$-Werte, also die φ-Werte, unter verschiedenen Bedingungen konstant bleiben.

Diese makromolekularen Substanzen zeigen weiter topochemische Reaktionen im Sinne KOHLSCHÜTTERS, also Reaktionen, bei denen Umsetzungen im festen Zustand des Stoffes stattfinden[1]): Solche Reaktionen sind hauptsächlich bei der Cellulose zahlreich beobachtet worden.

X. Bau der Naturprodukte.

Es ist durch die Bearbeitung synthetischer hochpolymerer Stoffe möglich gewesen, weitgehend den Bau der Cellulose und des Kautschuks aufzuklären. Dabei handelt es sich um die Konstitutionsaufklärung von Cellulose und Kautschuk in Lösung. Es ist wahrscheinlich, dass beim Lösen der Produkte ein Abbau stattfindet, so dass die Molekülgrösse der eigentlichen Naturprodukte noch höher ist, aber nach dem heutigen Stand der Untersuchungsmethoden kann dieselbe noch nicht festgestellt werden. Auch über eine weitere wichtige Frage kann heute noch kein Entscheid gegeben werden: Die synthetischen Produkte sind immer Gemische von Polymerhomologen, da es nicht möglich ist, im Laboratorium Moleküle einer ganz bestimmten Grösse herzustellen. Auch beim Abbau der hochmolekularen Naturprodukte entsteht stets ein Gemisch von Polymerhomologen. Es ist anzunehmen, dass die Natur über ganz andere Möglichkeiten für den Aufbau hochmolekularer Produkte verfügt, da hier der Aufbau zum Teil im festen Zustand, im Kristall, erfolgt. So können z. B. Cellulosemoleküle von ganz bestimmter Länge entstehen, und es ist durchaus möglich, dass jede Pflanze Cellulosemoleküle einer ganz bestimmten Länge besitzt. Bei dem hohen Molekulargewicht der Cellulose ist so eine grosse Mannigfaltigkeit von verschiedenen Cellulosesorten möglich.

---

[1]) H. STAUDINGER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**, 3019. 1926.

Über das Phasengrenzpotential Quarz | Elektrolytlösungen.

Von

Béla v. Lengyel.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 15. 1. 31.)

Es wurde mit Hilfe einer neuen Methode das Grenzpotential zwischen Quarzglas und wässerigen Lösungen von verschiedenen Säuren, Natronlauge und Alkalihalogeniden gemessen. Es konnte festgestellt werden, dass die Änderung des Potentials durch die Änderung der Konzentration der Lösung bestimmt wird. Aus den gefundenen Regelmässigkeiten ist zu schliessen, dass der Potentialeffekt durch eine Elektrolytadsorption an der Quarzoberfläche bedingt wird.

1. Problemstellung.

Das elektrische Verhalten der Grenzfläche von festen, elektrolytisch leitenden Phasen und wässerigen Elektrolytlösungen ist schon mehrfach Gegenstand theoretischer und experimenteller Untersuchung gewesen. Es war HABER[1]), der als erster die Natur derartiger „Phasengrenzkräfte" beschrieb. Durch Verwendung der NERNSTschen Ionenverteilungskoeffizienten, aber auch aus rein thermodynamischen Überlegungen gelangte er zu dem Ergebnis, dass feste, ionenleitende Phasen sich wie metallische Elektroden von geändertem Lösungsdruck verhalten. Diese Vermutung konnte auch experimentell bestätigt werden.

Für das dem Experiment am besten zugängliche System Glas | wässerige Elektrolytlösung wurde aus Verteilungsüberlegungen das Bestehen einer Wasserstoffelektrodenfunktion gefordert[2]) und in zahlreichen Fällen mehr oder weniger exakt experimentell wiedergefunden[3]). Ein Zusatz von Salzen zu der wässerigen Phase sollte nach der Theorie das Grenzpotential nur insofern ändern, als die zugesetzten Salzionen die Wasserstoffionenaktivität beeinflussen. Diese Forderung wird durch die Ergebnisse mehrerer Autoren erfüllt[4]), sie ist dagegen in Widerspruch mit einer Reihe von Beobachtungen, die das Vorhandensein von mehreren Elektrodenfunktionen (*H*-, *K*-, *Na*-, *Ag*-Funktion) an d e m s e l b e n, schwer angreifbaren Glas feststellen

[1]) F. HABER, Ann. Physik **26**, 947. 1908. [2]) F. HABER und Z. KLEMENSIEWICZ, Z. physikal. Ch. **67**, 385. 1909. [3]) F. HABER und Z. KLEMENSIEWICZ, loc. cit. W. S. HUGHES, J. Am. chem. Soc. **44**, 2860. 1922. MAC INNES und MALCOLM DOLE, J. Am. chem. Soc. **52**, 29. 1930 u. a. [4]) H. FREUNDLICH und P. RONA, Ber. Berl. Akad. **1920**, 397. W. S. HUGHES, J. chem. Soc. London **1928**, 491.

konnten[1]). Zur Deutung dieser Erscheinung musste angenommen werden, dass die elektromotorische Wirksamkeit des Glases durch die Oberflächenkationen desselben bedingt sei, und dass infolge einer Austauschadsorption dieselbe Oberfläche mit verschiedenen Kationen beladen werden könne. Dadurch entsteht die Möglichkeit der Ausbildung verschiedener Elektroden oder auch gemischter Elektroden von variablem Lösungsdruck. Der Gegensatz zwischen dieser zweifellos nicht rein thermodynamischen und der HABERschen Auffassung kann auch nicht restlos behoben werden[2]), wenn man als Erweiterung der HABERschen Theorie die Löslichkeit des Glases im Wasser in Betracht zieht[3]).

Die am Falle des Glases gesammelten Erfahrungen scheinen dafür zu sprechen, dass die Einstellung eines gut definierten Verteilungsgleichgewichts manchmal gestört oder mindestens verzögert werden kann und infolgedessen die in der Grenzfläche eintretenden Vorgänge mehr in den Vordergrund treten können. Wird das Gleichgewicht nicht durch die Eigenionen der festen Phase, sondern durch die Verteilung gelöster Ionen in beiden Phasen als Lösungsmittel bestimmt (z. B. Glas im Sinne von HABER), so ist zur ungehemmten Einstellung eines Gleichgewichts eine gewisse Beweglichkeit der sich verteilenden Ionen notwendig. Diese Beweglichkeit hängt offenbar mit der elektrischen Leitfähigkeit der betreffenden Phase zusammen. Mit wachsendem Widerstand wird also die Gleichgewichtseinstellung mehr und mehr erschwert und im Grenzfalle eines idealen Dielektrikums verliert das Phasengrenzpotential seinen thermodynamischen Sinn und die „Potentialdifferenz der Phasen" wird sich durch die Verhältnisse in der Grenzflächendoppelschicht selbst charakterisieren.

Im nachfolgenden soll der Versuch gemacht werden, diesen Grenzfall experimentell zu untersuchen. Nimmt man als feste Phase einen Stoff mit guten dielektrischen Eigenschaften, so ist zu erwarten, dass die Ionenadsorption an der festen Oberfläche allein potentialbestimmend wird und die (transversal) gemessene Potentialdifferenz der beiden Phasen wesentlich von dem Zustand der in der festen Phase liegenden Belegung der Doppelschicht abhängt.

---

[1]) K. HOROVITZ, Z. Physik **15, 369**. **1923**. Ber. Wien. Akad. **134, 335**. 1925. K. HOROVITZ und J. ZIMMERMANN, Ber. Wien. Akad. **134, 355**. 1925. SCHILLER, Ann. Physik **74**, 105. 1924. M. REISZ, Diss., Budapest 1929. [2]) K. HOROVITZ, Z. physikal. Ch. **115**, 424. 1925. [3]) PH. GROSS und O. HALPERN, Z. physikal. Ch. **115**, 4. 1925.

Als feste Phase eignet sich vorzüglich durchsichtiges Quarzglas. Sein spezifischer Widerstand steht dem der besten Isolatoren nahe[1]). Man überzeugt sich leicht, dass bei mässigen Feldern eine noch so dünne (etwa 0·1 mm) Quarzwand keine Elektrizität zu transportieren vermag, wenn man ein dünnwandiges Quarzkölbchen mit einer leitenden Lösung füllt und das Gefäss in ein dieselbe Lösung enthaltendes Becherglas taucht. Verbindet man die Innenflüssigkeit mit einem Elektrometer und ändert das Aussenpotential um etwa ±0·5 Volt, so zeigt das Elektrometer nach Aufhebung der Erdung keinen Ausschlag entsprechend der Auffassung, dass die Anordnung als ein Kondensator mit den Flüssigkeiten als Belegungen und der Wand als Dielektrikum tätig ist.

Ein anderer Vorteil der Verwendung von Quarzglas liegt darin, dass dieser Stoff grösstenteils aus reinem SiO_2 besteht und Metallionen nur in geringem Masse als Verunreinigung enthält, die potentialbestimmende Wirkung seiner eigenen Oberflächenkationen also eine untergeordnete Rolle spielt.

2. Methode.

Es ist von vornherein klar, dass zwecks Messung des Phasengrenzpotentials Quarzglas | Elektrolytlösung die gewöhnlichen elektrometrischen oder Kompensationsverfahren nicht in Betracht kommen können. Die von Borelius[2]) angegebene elektrostatische Methode hat, abgesehen von den grossen experimentellen Schwierigkeiten, den Nachteil, dass das zu messende Potential in eine Kette eingeschaltet wird, die mehrere zeitlich veränderliche, schlecht definierte Potentiale enthält. Zufolge dieses störenden Einflusses wird der Vergleich der Resultate zumindest erschwert. Es wurde also eine vom Verfasser ausgearbeitete Methode verwendet[3]), die sich im Prinzip zur Messung des Phasengrenzpotentials zwischen beliebigen Dielektrika und wässerigen Lösungen eignet und ausser relativer Einfachheit durch die von unbestimmten Potentialen nicht gestörte Messung der gesuchten Po-

[1]) Nach Angabe der Firma Heraeus beträgt der spezifische Widerstand des von ihr gelieferten Quarzglases etwa $5 \cdot 10^{18}$ Ohm. Vgl. ferner W. Gnamm, Z. Physik **66**, 436. 1931. [2]) G. Borelius, Ann. Physik (4) **42**, 1129. 1913. **45**, 929. 1914. **53**, 239. 1917. Borelius erwähnt in seiner zuletzt angeführten Arbeit, dass er auch an reinem Quarz einige Messungen angestellt habe, diesbezügliche Daten sind aber in der Literatur nicht aufzufinden. [3]) B. v. Lengyel, Magy. Chem. Foly. **36**, 89. 1930.

tentialänderung ausgezeichnet ist. Der Vollständigkeit halber sei die Methode hier nochmals kurz beschrieben.

Die Messanordnung ist in Fig. 1 schematisch wiedergegeben. A und B sind zwei isoliert aufgestellte Glasgefässe, welche die Lösungen von der Konzentration c_1 und c_2 enthalten. Die Lösung des Gefässes A ist mit Hilfe der Elektrode E_1 mit dem Binanten eines Dolezalekschen Elektrometers D verbunden. In das Gefäss B taucht eine zweite Elektrode E_2, welche mit einem Potentiometer P in Verbindung steht. Potentiometer und Elektrometer können geerdet werden. Die Elektroden bestehen aus versilbertem und mit $AgCl$ überzogenem Pt-Draht, als Elektrodenflüssigkeit dient eine mit $AgCl$

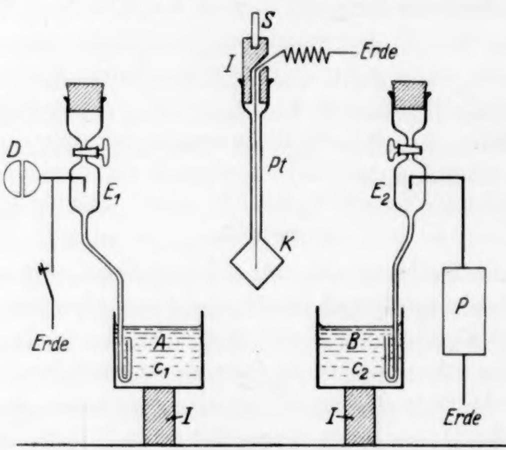


Fig. 1.

und KCl gesättigte Lösung. Die feste Phase ist durch den dünnwandigen Quarzwürfel K oder Kugel (Wanddicke etwa 0·1 mm) dargestellt, welcher mit Zwischenschaltung der Bernsteinisolation J auf der Messingstange S befestigt ist. Diese Stange ist auf einem Überhebungsmechanismus montiert, mit dessen Hilfe der Würfel von A nach B und umgekehrt von B nach A auf streng reproduzierbarem Wege übertragen werden kann. Würfel K enthält eine $^1/_{10}$ norm. chinhydronhaltige HCl-Lösung[1]), welche durch Vermittlung des Pt-

[1]) In der angeführten Arbeit (B. v. Lengyel, loc. cit.) ist als Füllflüssigkeit Quecksilber angegeben. In einer Reihe von Versuchen wurde tatsächlich Quecksilber verwendet, es erwies sich jedoch zweckmässiger, auf eine Elektrolytlösung überzugehen, da die unvermeidliche geringe Bewegung des Quecksilbermeniscus während der Überhebung unangenehme Störungen (Reibungselektrizität) hervorruft.

Drahtes *Pt* stets mit der Erde in Verbindung steht. Das ganze System ist mit Pressbernstein isoliert und zwecks Vermeidung der äusseren elektrischen Störungen in einem FARADAY-Käfig untergebracht.

Zur Messung des fraglichen Grenzpotentials Quarz | Elektrolytlösung kann nun die geschilderte Einrichtung folgendermassen angewendet werden. Es sei vorerst $c_1 = c_2$ und *K* befinde sich in *B*, dann wird ein nach Aufhebung der Erdung des Elektrometers erfolgter Übergang von *B* nach *A* bei Nullstellung des Potentiometers keinen Elektrometerausschlag verursachen. Denn es wird sich ja die für das System charakteristische Potentialdifferenz zwischen Quarz und Lösung schon in *B* einstellen; und die äussere Wandschicht des Quarzes wird das durch *B* vorgeschriebene Potential annehmen Durch das Überheben wird aber an dem System nichts geändert ($c_1 = c_2$), folglich bleibt das Potential von *A* unverändert.

Wählen wir dagegen c_1 und c_2 voneinander verschieden, so wird nach Überheben die von *B* auf der Quarzoberfläche mitgebrachte Lösungsschicht mit der Lösung *A* ausgetauscht. Infolge der Konzentrationsänderung ändert sich das Phasengrenzpotential und daher auch das Potential der Lösung *A*. Das Elektrometer zeigt einen Ausschlag.

Dieser Ausschlag kann kompensiert werden, indem man vor dem Überheben des Gefässes *K* mittels des Potentiometers *P* ein geeignetes Potential einschaltet. Durch einige Male wiederholtes Überheben von *B* nach *A* ist die Kompensation ohne Schwierigkeit zu erreichen. Es lässt sich zeigen, dass in diesem Falle das Kompensationspotential jener Änderung des Phasengrenzpotentials entspricht, welche durch die Konzentrationsänderung $c_2 - c_1$ hervorgerufen wird.

Zum Verständnis des Gesagten diene folgendes. Die Messanordnung besteht, wenn man die Elektroden als Kondensatoren auffasst und von den Flüssigkeitspotentialen und den Grenzpotentialen zwischen Metallen absieht, aus folgender Reihe hintereinandergeschalteter Kondensatoren, deren Endglieder geerdet sind:

Geerdete Chinhydronelektrode | Lösung + Lösung | innere Quarzoberfläche + innere Quarzoberfläche | äussere Quarzoberfläche + äussere Quarzoberfläche | Versuchslösung (Konzentration c_1 bzw. c_2) + gesättigte *KCl*-Lösung, *AgCl* | *Ag* + Binant (1) | geerdeter Binant (2) des Elektrometers.

Wir wollen die Potentialdifferenz äussere Quarzoberfläche | Versuchslösung, die den Gegenstand dieser Untersuchung bildet, mit *V*, die zwischen innerer und äusserer Quarzoberfläche mit *V'* und die

zwischen den Binanten des Elektrometers mit V'' bezeichnen, die übrigen Potentialdifferenzen seien der obigen Reihenfolge entsprechend V_1, V_2 und V_3, dann ist nach Überheben des Gefässes K bei Nullstellung des Potentiometers und im Falle $c_1 = c_2$

$$V_1 + V_2 + V' + V + V_3 + V'' = 0.$$

Sind die beiden Konzentrationen in A und B nicht gleich, so ändert sich beim Überheben die Potentialdifferenz V. Diese Änderung ΔV bewirkt den Übergang einer Elektrizitätsmenge ΔQ vom Binanten (1) zur äusseren Quarzoberfläche (oder umgekehrt) und veranlasst hierdurch eine Änderung des Potentials V' des Quarzkondensators und des Binantenkondensators (V'') vom Betrag

$$\Delta V' = \frac{\Delta Q}{C'}; \quad \Delta V'' = \frac{\Delta Q}{C''},$$

wenn C' bzw. C'' die Kapazitäten dieser Kondensatoren sind. Da nun die Summe aller Potentialdifferenzen wegen der Erdung beider Kettenenden konstant Null bleiben muss, folgt hieraus

$$\Delta V + \frac{\Delta Q}{C'} + \frac{\Delta Q}{C''} = 0,$$

und wenn wir $\Delta Q = C'' \Delta V''$ einsetzen

$$\Delta V'' = -\Delta V \frac{C'}{C' + C''}.$$

Die durch den Elektrometerausschlag gemessene Potentialänderung des Binanten und somit auch die Empfindlichkeit der Methode hängt also von dem Verhältnis der Kapazität des Quarzkondensators und der des Elektrometers ab. Ist letztere neben ersterer zu vernachlässigen ($C' \gg C''$), dann entspricht der Ausschlag genau der gesuchten Potentialänderung der Doppelschicht. Bei meinen Versuchen war die Wandstärke des Quarzgefässes so gewählt, dass eine Potentialänderung von $\pm 1{\cdot}5$ Millivolt noch wahrgenommen werden konnte.

Die Notwendigkeit der Bestimmung der Kapazitäten C' und C'' kann umgangen werden, wenn man, wie oben erwähnt, eine Kompensationsmethode benutzt. Mittels des Potentiometers P kann man die Potentialdifferenz V' zwischen der inneren und äusseren Quarzoberfläche vor dem Überheben des Gefässes K um $-\Delta V$ ändern; wenn diese Änderung genau der beim Einsetzen von K in die Lösung c_1 eintretenden Potentialänderung ΔV entspricht, bleibt die Summe der Potentialdifferenzen konstant und das Elektrometer zeigt keinen Ausschlag.

Es wird also möglich, die EMK folgender Kette experimentell zu bestimmen:

$\underset{E_2}{Ag} \mid AgCl, KCl$ ges. $\mid$ Lösung $\underset{c_2}{B} \mid$ Quarz $\mid$ Lösung $\underset{c_1}{A} \mid KCl$ ges., $AgCl \mid \underset{E_2}{Ag}$,

wobei während der Messung eine und dieselbe Quarzoberfläche benutzt wird; das Vorzeichen des eingeschalteten Kompensationspotentials ergibt das der E_2-Elektrode.

Um die Richtigkeit der obigen Überlegungen zu prüfen und auch über die Verlässlichkeit des Verfahrens Aufschluss zu gewinnen, wurde folgender Versuch angestellt. Auf das Gefäss K wurde eine Feinsilberhülse von passender Gestalt befestigt. Der Zwischenraum wurde mit einer Woodschen Legierung oder auch mit einer Elektrolytlösung gefüllt. Das derart umgeänderte Gefäss wurde in der neuen Messanordnung als eine Silberelektrode verwendet. Die erhaltenen Werte konnten direkt kontrolliert werden, indem die zwei Lösungen in A und B (Fig. 1) durch einen Silberdraht verbunden wurden und die EMK auch auf die gewöhnliche Weise bestimmt wurde. Die Tabelle 1 enthält das Schema der benutzten Kette sowie die gemessene EMK. EMK_{gef} bedeutet die nach der neuen Methode, $\text{EMK}_{\text{direkt}}$ die direkt gefundenen Resultate.

Tabelle 1.

$Ag \mid AgCl, KCl$ ges. $\mid KCl\ x$ norm., $AgCl \mid Ag \mid KCl$ 1·0 norm., $AgCl \mid KCl$ ges., $AgCl \mid Ag$.

$x \approx 1{\cdot}0 - 0{\cdot}001$.

EMK_{gef} Millivolt	$\text{EMK}_{\text{direkt}}$ Millivolt
0	0
— 51	— 49
— 53	— 52
— 88	— 86
— 93	— 95
— 98	— 98
— 113	— 112
— 136	— 136
— 163	— 161

Wie aus der Tabelle ersichtlich, zeigen die auf verschiedenem Wege erhaltenen Resultate eine befriedigende Übereinstimmung. Bezüglich einiger weiterer Kontrollversuche sowie Fehlerquellen, Versuchsgang und Einzelheiten der Messung sei auf die schon erwähnte Arbeit hingewiesen[1]).

[1]) Die Methode ist ohne wesentliche Umänderung zur Messung mit verschiedenen Dielektrika zu verwenden. Man hat nur die feinen Kristalle oder dünne

3. Messergebnisse.

Säure-Alkalikette. Es erschien vor allem von Interesse zu untersuchen, wie sich eine Quarzoberfläche gegen Säure- bzw. Alkalilösungen verhält. Zur Messung wurden mehrere Quarzkölbchen verschiedener Herkunft[1]) benutzt. Wegen der grossen Zerbrechlichkeit der Kolben gelang es leider nur in wenigen Fällen, sämtliche Versuchsserien an einem und demselben Kölbchen durchzumessen. Es sei aber bemerkt, dass mehrere, weiter unten nicht erwähnte Kölbchen sich den beschriebenen ganz ähnlich verhielten.

Die Messung führte ich, wie am Glas üblich, im Sinne von Haber-Horovitz durch. Gefäss A und B wurde mit einer $^1/_{10}$ norm. HCl-Lösung beschickt, das Kölbchen in B getaucht und das System eine Zeitlang in Ruhe gelassen. Liess die Einrichtung hinsichtlich Isolation, „Nullausschlag"[2]) usw. nichts zu wünschen übrig, so ging ich zur Messung über, indem ich die Lösung von B der Reihe nach mit Lösungen kleineren H-Ionengehalts (wachsendes p_H) austauschte und auf diese Weise bis zu einer $^1/_{10}$ norm. $NaOH$-Lösung gelangte. Jedesmal bestimmte ich die Potentialänderung.

Der Elektrometerausschlag stellte sich gewöhnlich innerhalb 1 Minute vollkommen ein, und auch nach längerer Beobachtung zeigte sich keine Änderung. Die Beobachtung konnte allerdings nicht zu lange ausgedehnt werden, weil nach einer gewissen Zeit der unvermeidliche Gang des Elektrometers auch zur Geltung kam. Eine etwas längere Verfolgung des Ausschlags war nur bei einigen ganz verdünnten Lösungen und bei reinem Wasser notwendig, bei welchen der Ausschlag weniger scharf ausfiel.

Entsprechend der Bestrebung, die Abhängigkeit des Grenzpotentials von der H-Ionenkonzentration zu finden, sind in den folgenden Tabellen die p_H-Werte anstatt Konzentrationen angegeben. Da das p_H einer sehr verdünnten Lösung oder des reinen Wassers schlecht definiert ist und sich ferner infolge der Messtechnik etwas ändern kann,

Platten des betreffenden Dielektrikums mit Hilfe eines geeigneten Klebmittels aufzukleben und mit einem solchen Gefäss K die Messung durchzuführen. Derartige Versuche sind im Gange.

[1]) Kölbchen K I und K II wurden von der Deutschen Quarzglasschmelze, Würfel W I von der Firma Heraeus geliefert. [2]) In einigen Fällen zeigte sich auch dann ein geringer Ausschlag, wenn sich in beiden Gefässen dieselbe Lösung befand. Die Messung wurde nur begonnen, wenn dieser Ausschlag mit höchstens 3 Millivolt kompensiert werden konnte. Dieses Potential wurde von den späteren Werten einfach abgezogen.

musste im p_H-Intervall 3 bis 10 für eine nachträgliche experimentelle p_H-Bestimmung gesorgt werden. Die Bestimmung geschah nach der bekannten MICHAELISschen Blasenmethode[1]). In den konzentrierteren Gebieten erwies sich dies als überflüssig, hier wurde ohne Einführung der Aktivitäten p_H einfach dem negativen Logarithmus der Normalkonzentration gleichgesetzt.

Um den Einfluss des Anions feststellen zu können, wurden verschiedene Elektrolyte verwendet, und zwar im p_H-Gebiet 1 bis 3 HCl und H_2SO_4, weiter von 3 bis 4 H_3BO_3, dann H_2O (p_H etwa 5·5 bis 7) und schliesslich $NaOH$ (p_H etwa 10 bis 13). Die verschiedenen Anionen zeigten keinen wesentlichen Einfluss auf den Verlauf der Kurven; infolgedessen konnte in den Tabellen die Angabe des Elektrolyten weggelassen werden.

In Tabelle 2 sind die Resultate je einer wahllos herausgegriffenen Messreihe, an drei verschiedenen Kolben gemessen, zusammengestellt. Man ersieht daraus, dass die Potentialänderungen recht beträchtliche Werte annehmen, die Quarzoberfläche wird mit zunehmendem p_H negativer. Der Potentialverlauf hat bei den verschiedenen Kölbchen eine ähnliche Gestalt; die Reproduzierbarkeit ist, verglichen mit an Gläsern durchgeführten Messungen als befriedigend zu bezeichnen[2]). Es ist auffallend, dass mit wachsender Alkalität (p_H-Gebiet etwa 12) die Richtung der Potentialänderung sich umkehrt. Dies ist eine Erscheinung, welche beim Glas, oft noch mehr ausgeprägt, fast aus-

Tabelle 2.

$Ag \mid AgCl, KCl$ ges. $\mid \frac{HCl}{NaOH} p_H = x \mid$ Quarz $\mid HCl\ p_H = 1 \mid KCl$ ges., $AgCl \mid Ag$.

x	Millivolt *KI*	x	Millivolt *KII*	x	Millivolt *WI*
1·0	0	1·0	0	1·0	0
2·0	16	1·4	9	2·0	− 3
3·0	33	2·0	5	3·0	+ 26
3·6	(84)	3·0	26	3·7	62
4·5	87	3·8	71	5·7	90
6·7	136	4·5	101	6·5	94
10·2	354	6·2	117	10·3	330
12·0	388	10·7	345	11·0	(332)
13·0	367	12·0	387	12·0	383
		13·0	360	13·0	365

[1]) L. MICHAELIS, Praktikum der physikalischen Chemie, S. 164ff. 1922.
[2]) Der vom Diffusionspotential verursachte Fehler beträgt im extremen Falle ($^1/_{10}$ norm. HCl — $^1/_{10}$ norm. $NaOH$) etwa 6 Millivolt.

nahmslos aufzufinden ist. Ein Vergleichs- und Deutungsversuch soll später gemacht werden. Um die Reversibilität des gefundenen Effekts überprüfen zu können, bin ich zur Messung der Alkali-Säurekette übergegangen.

Alkali-Säurekette. Der Versuchsgang war derselbe, wie bei der Säure-Alkalikette, nur ging ich von einer $^1/_{10}$ norm. $NaOH$-Lösung aus und verminderte das p_H im Gefäss B sukzessive bis zu $p_H = 1$ ($^1/_{10}$ norm. HCl). Die Resultate je einer Messreihe sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3.

$Ag \mid AgCl, KCl\,\text{ges.} \mid \frac{NaOH}{HCl}\, p_H = x \mid \text{Quarz} \mid NaOH\, p_H = 13 \mid KCl\,\text{ges.}, AgCl \mid Ag.$

x	Millivolt K I	x	Millivolt K II	x	Millivolt W I
13·0	0	13·0	0	13·0	0
12·0	25	12·0	22	12·0	23
6·7	− 207	10·9	3	11·0	5
6·0	− 227	6·9	− 179	6·2	− 280
3·8	− 274	3·7	− 260	3·4	− 326
3·0	− 308	3·2	− 286	3·0	− 332
2·4	− 335	2·0	− 331	2·0	− 357
2·0	− 338	1·0	− 348	1·0	− 361
1·0	− 358				

Aus Tabelle 3 ist zu ersehen, dass nicht nur der Gesamtwert der Kette dem der Säure-Alkalikette praktisch gleich erscheint mit entgegengesetztem Vorzeichen, sondern auch der Konzentrationsverlauf der EMK derselbe ist wie bei der Säure-Alkalikette, natürlich im verkehrten Sinne. Dieses Verhalten spricht für eine gute Reversibilität der Vorgänge.

Tabelle 4.

x	Millivolt K I		x	Millivolt K II		x	Millivolt W I	
1·0	0	0	1·0	0	0	1·0	0	0
2·0	16	20	1·4	9	—	2·0	− 3	4
2·4	—	23	2·0	5	17	3·0	+ 26	29
3·0	33	50	3·0	26	—	3·4	—	35
3·6	(84)	—	3·2	—	62	3·7	62	—
3·8	—	84	3·7	—	88	5·7	90	—
4·5	87	—	3·8	71	—	6·2	—	81
6·0	—	131	4·5	101	—	6·5	94	—
6·7	136	151	6·2	117	—	10·3	330	—
10·2	354	—	6·9	—	169	11·0	(332)	366
12·0	388	383	10·7	345	—	12·0	383	384
13·0	367	358	10·9	—	351	13·0	365	361
			12·0	387	370			
			13·0	360	348			

Um dies klarer zum Ausdruck zu bringen, sind in Tabelle 4 die Daten der beiden Kettentypen derart nebeneinandergestellt, dass der Endpunkt der Alkali-Säurekette (−358, −348 usw.) willkürlich dem Anfangspunkt der Säure-Alkalikette (0) gleichgesetzt wurde. Durch eine solche Parallelverschiebung der Zahlenreihen der Tabelle 3 erhält man die zweite Kolumne in den Untergruppen in Tabelle 4. Wie aus den Zahlen ersichtlich, schmiegen sich die Werte innerhalb der allgemeinen Reproduzierbarkeit einer und derselben Kurve gut an.

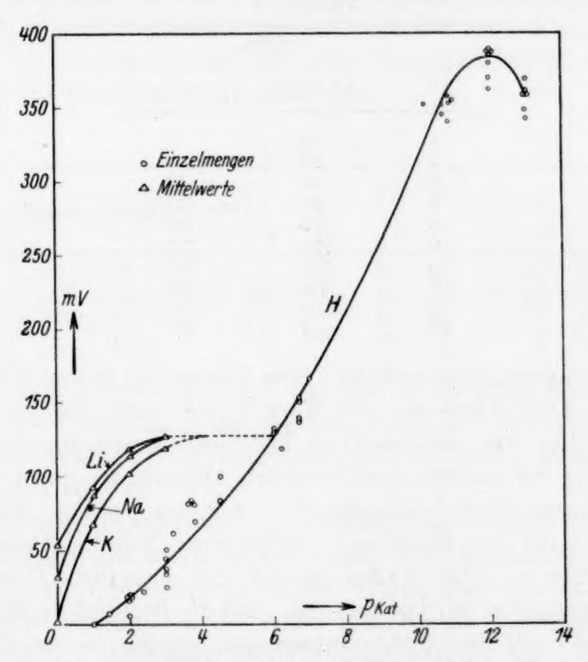


Fig. 2. p_{Kat} ist der negative Logarithmus der Konzentration; Kat = *H*, *Li*, *Na*, *K*.

Die Abhängigkeit der EMK vom p_H ist graphisch in Fig. 2 dargestellt. Zur Darstellung wurden die Ergebnisse der weiteren, hier nicht mitgeteilten Messreihen auch herangezogen. Trägt man die EMK-Werte der beiden Kettentypen (im Sinne der Tabelle 4) als Ordinate gegen die p_H als Abszisse auf, so erhält man Punktreihen, welche durch die gezeichnete Kurve *H* auszugleichen sind. Kurve *H* enthält sämtliche Messpunkte von *K* I und *K* II, welche sich ein und derselben Kurve anschmiegen; für *W* I ist die (in Fig. 2 nicht gezeichnete) Kurve etwas verschieden, doch mit denselben charakteri-

stischen Eigenschaften. Kurve *H* ist durch etwa 50 Messpunkte mit einem mittleren Fehler von ± 9 Millivolt gegeben.

Die ausgeglichenen Kurven liefern auch EMK-Werte für das p_H-Gebiet 7 bis 10, in welchem Messungen schwer durchführbar gewesen wären. Die Tabelle 5 enthält die durch Interpolation gewonnenen Werte für das ganze untersuchte Konzentrationsintervall. Die Zahlen sind, wie schon erwähnt, mit einem mittleren Fehler von ± 9 Millivolt behaftet.

Tabelle 5.

p_H	Millivolt	
	$KI - KII$	WI
1	0	0
2	20	3
3	43	12
4	68	28
6	128	82
8	212	175
10	320	330
11	368	370
12	385	384
13	358	365

Na-Konzentrationskette. Der Verlauf der obigen Kurve zeigt eine grosse Ähnlichkeit mit den Kurven, die unter gleichen Verhältnissen am Glas von verschiedenen Forschern aufgenommen wurden. Die Deutung der meistens auftretenden Maxima ist unter anderem durch Annahme einer Ionenadsorption gegeben worden. Diese Auffassung forderte das Bestehen verschiedener Metallelektrodenfunktionen, welche in vielen Fällen an ein und demselben Glas experimentell aufgefunden werden konnten. Auf die Richtigkeit dieses Deutungsversuchs soll hier nicht eingegangen werden; es ist aber klar, dass ein infolge von Adsorption auftretender Elektrodeneffekt am Quarzglas in gesteigertem Masse zum Vorschein treten muss, da hier dem potentialbestimmenden Bestreben adsorbierter Ionen ein Verteilungspotential kaum entgegenwirken kann. Es erschien also von Nutzen, den Quarz in dieser Hinsicht zu untersuchen.

Zur Messung der *Na*-Konzentrationskette[1]) wurden die Gefässe *A* und *B* mit einer 1 norm. *NaCl*-Lösung gefüllt. Nachher wurde die Lösung in *B* durch verdünntere Lösungen, endlich durch destilliertes

[1]) Die nachfolgenden Versuche wurden teilweise von Herrn Z. Szabó durchgeführt. Für seine liebenswürdige Mithilfe sei auch an dieser Stelle herzlichst gedankt.

Wasser ersetzt und das Potential in bekannter Weise bestimmt. Tabelle 6 enthält die auf das Konzentrationsintervall von einer Zehnerpotenz umgerechneten Resultate. Zwecks Verdeutlichung der Reproduzierbarkeit sind die Daten von zwei Versuchsreihen angeführt. Man ersieht, dass der Quarz in dem höchsten Konzentrationsintervall praktisch den theoretischen Wert einer *Na*-Elektrode ergibt. Dieser Wert nimmt mit abnehmender Konzentration ab. Die Unsicherheit der Zahlen des letzten Konzentrationsintervalls rührt wahrscheinlich von dem störenden Einfluss des schlecht definierten p_H her; doch scheinen die *Na*-Ionen unterhalb einer $^1/_{1000}$ Normalität keinen Einfluss auf das Grenzpotential auszuüben.

Tabelle 6.

Konzentration	Millivolt				
	K I	*K* II		*W* I	
0·1 —1·0	54	55	52	46	40
0·01 —0·1	30	33	30	43	35
0·001—0·01	8	14	15	16	18
H_2O—0·001	3	—9	—1	4	16

Die Verhältnisse erinnern an die *Na*-Elektrodenfunktion der Gläser. Ein Unterschied besteht nur darin, dass beim Glas die Ausbildung der vollen Elektrodenfunktion bei wesentlich geringeren Konzentrationen eintritt.

K-Konzentrationskette. Nimmt man anstatt *NaCl* Kaliumchloridlösungen und wiederholt den vorherigen Versuch, so erhält man die in Tabelle 7 zusammengestellten Werte einer *K*-Konzentrationskette. Laut Tabelle 7 ist die Wirkungsweise des Quarzes als *K*-Elektrode scheinbar durch dieselben Vorgänge bedingt, wie seine Tätigkeit als *Na*-Elektrode.

Tabelle 7.

Konzentration	Millivolt					
	K I		*K* II		*W* I	
0·1 —1·0	63	74	64	75	47	48
0·01 —0·1	(30)	36	36	44	36	38
0·001—0·01	14	(15)	20	18	22	20
H_2O—0·001	9		20	—2	29	19

Li-Konzentrationskette. Der Vollständigkeit halber sind einige Versuche mit *LiCl* ausgeführt worden. Tabelle 8 zeigt deutlich, dass dieser Fall nicht von den früheren abweicht.

Tabelle 8.

Konzentration	Millivolt					
	K I		*K* II		*W* I	
0·1 —1·0	35	40	33	47	40	40
0·01 —0·1	33	25	22	30	32	31
0·001—0·01	12	9	10	10	8	2
H_2O—0·001	11	3	— 9	— 11	— 6	3

Es ist noch zu erwähnen, dass auch einige Versuche mit $CaCl_2$ angestellt wurden. Es zeigten sich geringe, mit der Konzentration regellos veränderliche Potentialdifferenzen. Das Elektrometer zeigte oft ein Kriechen und unerwartete Ausschläge, eine verlässliche Kompensation war nicht zu erreichen.

Es seien schliesslich zwecks besserer Übersicht sämtliche Werte der Konzentrationsketten in Tabelle 9 zusammengestellt. In dieser Tabelle sind — nach Heranziehen weiterer Messreihen — Mittelwerte angegeben. Die Werte von *K* I und *K* II gaben ähnlich wie bei der Säure-Alkalikette denselben Mittelwert. Der mittlere Fehler beträgt im Durchschnitt ± 4 Millivolt, ausgenommen das letzte Konzentrationsintervall, in welchem die eingeklammerten Zahlen mit einem wesentlich grösseren Fehler behaftet und folglich unsicher sind. Es sind ferner die aus Tabelle 5 umgerechneten Werte der Säure und Laugekonzentrationskette angeführt; ihr mittlerer Fehler ist, wie oben angegeben, ± 9 Millivolt.

Der Verlauf der Konzentrationspotentialkurven ist in Fig. 2 veranschaulicht (Kurve *Li*, *Na*, *K*). Der Ausgangspunkt auf der Potentialskala (für $p_{\text{Kat}} = 0$; Kat $= Li, Na, K$) ist so gewählt, dass sämtliche Kurven mit wachsender Verdünnung zu dem zu $p_H = 6$ (p_H der Versuchslösungen) gehörigen Potentialwert der Säurekette konvergieren. Auf diese Weise ist der direkte Vergleich der Metallion- und Säurekonzentrationskurven ermöglicht.

Tabelle 9.

Konzentration	EMK Millivolt									
	K I—*K* II					*W* I				
	Li	*Na*	*K*	*H*	*Na*(*OH*)	*Li*	*Na*	*K*	*H*	*Na*(*OH*)
0·1 —1·0	38	54	69	—	—	37	47	48	—	—
0·01 —0·1	28	30	35	18	25	32	37	39	3	19
0·001—0·01	10	11	18	24	— 15	7	14	21	9	— 14
H_2O—0·001	(—1)	(—1)	(9)	126	—200	(4)	(6)	(24)	110	—248

4. Besprechung der Messergebnisse.

Versucht man, die mitgeteilten Ergebnisse theoretisch zu deuten, so kann man vor allem das Verhalten des Quarzglases mit dem des gewöhnlichen Glases vergleichen. Die Kurve der Säure-Alkalikette (*H* in Fig. 2) zeigt mit dem charakteristischen Maximum im p_H-Gebiet 12 eine ausgesprochene Ähnlichkeit mit den auf Glas aufgenommenen Kurven. Der absolute Wert der Säure-Alkalikette bleibt zwar hinter dem theoretischen zurück, es soll jedoch erinnert werden, dass beim Glas der volle Wert nur auf einigen, speziell ausgesuchten Glassorten unter bestimmten Versuchsbedingungen tatsächlich auszumessen war, in vielen Fällen aber die experimentelle Beobachtung einen kleineren Wert ergab. Im Falle des Glases konnte die *H*-Elektrodenfunktion bekanntlich durch die Annahme einer hauptsächlich nur Wasser enthaltenden „Quellschicht" an der Glasoberfläche thermodynamisch gedeutet werden.

Die potentialbestimmende Rolle einer Quellschicht scheint im Falle des Quarzes kaum möglich zu sein. Seine vorzügliche Unangreifbarkeit gegen Wasser und Säurelösungen ist eine alte Erfahrungstatsache. Gegen die Wirkung einer Quellschicht spricht auch folgende Erfahrung. Die Versuche mit den oben mit *K* I, *K* II und *W* I bezeichneten Kölbchen wurden in einem Zeitraum von ungefähr einem Jahre durchgeführt. Während dieser Zeit wurden die Kölbchen öfters ausgeglüht, mit starken Chemikalien (Chromschwefelsäure usw.) behandelt, doch änderten diese Eingriffe an ihrem Verhalten nichts, obwohl beim Glas das Erhitzen die Elektrodenfunktion meistens stark modifiziert, oder sogar vollkommen zerstört. Es wurde auch versucht, nach dem Ausglühen möglichst sofort zu messen. Die Ausbildung der Quellschicht bedarf gewiss längerer Zeit; wäre sie für die Potentialänderungen verantwortlich, so müsste man in diesem Falle das Ausbleiben des Effekts erwarten, die Messungen führten jedoch zu demselben Resultat.

Alle diese Erfahrungen sprechen dafür, dass die Ursache des Potentialeffekts nicht in der empfindlichen, schlecht definierten Quellschicht, sondern vielmehr in einer Eigenschaft des Quarzes gesucht werden müsse, welche durch eine grosse Widerstandsfähigkeit ausgezeichnet ist. Als solcher kommt wohl in erster Linie die Fähigkeit des Quarzes, Ionen aus der Lösung zu adsorbieren, in Betracht.

Dass eine Adsorption an einer Quarzoberfläche, wenn auch in sehr geringem Masse, aber jedenfalls auftreten kann, ist ohne Zweifel.

Die Adsorptionsfähigkeit ist ausser der chemischen Eigenschaft des Adsorbens durch die Struktur der Oberfläche bedingt. Es ist klar, dass in unserem Falle diese Struktur mit den beschriebenen Eingriffen kaum beeinflusst werden konnte, und so wäre es verständlich, dass diese Eingriffe keinen Einfluss auf die Vorgänge hatten. Es ist ferner wohl bekannt, dass negative Adsorbentien, wie Kieselsäure oder Mangandioxyd, vornehmlich anorganische Basen und aus Salzen den basischen Bestandteil aufnehmen. Diese Tatsache wäre auch im Einklang mit den vorliegenden Beobachtungen (Säurekette), laut welchen das Anion auf das Potential ohne Einfluss war. Orientierende Versuche mit Alkalisalzen verschiedenen Anions führten zu einem ähnlichen Ergebnis.

Dafür, dass die Elektrodeneffekte auf Adsorptionsvorgängen beruhen, spricht auch das Verhalten der Metallionenkonzentrationsketten.

Laut Tabelle 9 kann als festgestellt gelten, dass das Phasengrenzpotential auf die Änderung des Alkalichloridgehalts der Lösung mit verhältnismässig gut definierten Änderungen anspielt. Zur Deutung dieses Verhaltens ist weder die von Haber, noch die von Horovitz für Gläser gegebene Auffassung anzuwenden, da im vorliegenden Falle einerseits die potentialbestimmende Wirkung einer Quellschicht unwahrscheinlich ist und andererseits die Rolle der Eigenionen infolge der geringen Zahl derselben (sie kommen nur als Verunreinigung vor) kaum denkbar wäre.

Als Adsorptionserscheinung aufgefasst, ergibt sich für das Verhalten des Quarzes folgendes Bild. Infolge einer Elektrolytadsorption, deren Mechanismus unerörtert bleibe, belädt sich die in eine Lösung tauchende Quarzoberfläche mit den Ionen der Lösung. Entsprechend dem sauren Charakter des SiO_2 werden von der Oberfläche vornehmlich positive Ionen aufgenommen. Die mit adsorbierten Ionen beladene Oberfläche verhält sich elektromotorisch wie eine Elektrode im Sinne von Nernst; der Lösungsdruck dieser Elektrode ist variabel und proportional der Ionenkonzentration der Adsorptionsschicht, die wiederum von dem Ionengehalt der Lösung abhängt.

Wenn wir an Hand der Tabelle 9 zunächst die Werte für Salzlösungen betrachten, so sehen wir, dass im verdünntesten Gebiet (H_2O—0·001 norm. Salzlösung) die Salzionen keinen oder zumindest keinen wesentlichen Einfluss auf das Potential haben. Dieses Verhalten kann dadurch erklärt werden, dass in diesem Gebiet die Alkali-

ionen noch nicht die potentialbestimmende Rolle der *H*-Ionen zu übernehmen vermögen. Mit wachsender Konzentration beginnt allmählich die potentialbestimmende Alkaliionenadsorption; die Quarzoberfläche belädt sich mit Alkaliionen und es bildet sich dadurch eine Alkalielektrode aus. In konzentrierten Lösungen strebt die Oberfläche einem Sättigungszustand zu, dementsprechend werden die Potentialdifferenzen immer grösser und nähern sich dem Wert 58 Millivolt, welcher Wert etwa einer Elektrode konstanten Lösungsdruckes entspricht. Dass Ionen positiveren Charakters besser adsorbiert werden, kommt dadurch deutlich zum Vorschein, dass dieser Sättigungswert im Falle des *KCl* bei der geringsten Lösungskonzentration erreicht wird[1]). Die Adsorption des Anions spielt scheinbar eine untergeordnete Rolle, da der Potentialeffekt vom Anion nur wenig abhängt; betreffs dieser Frage fehlen jedoch detaillierte Versuche.

Bezüglich der Säure- und Laugeketten ist — wenn man von der geringeren Genauigkeit auch ganz absieht — das völlig verschiedene Verhalten auffällig (vgl. Fig. 2). Nicht nur der Absolutwert der Zahlen ist ein anderer, sondern auch der Sinn der Änderung ist verkehrt. Im Intervall 0·001 norm.-H_2O, in welchem die Alkaliionen praktisch keinen Einfluss auf das Grenzpotential ausüben, zeigt sich in der Säure und Alkalikette eine recht beträchtliche Änderung. Interessant ist die Laugekette. Im höchsten gemessenen Konzentrationsintervall gibt sie angenähert den Wert der *NaCl*-Kette, doch kehrt sich die Richtung der Änderung schon im nächsten Intervall um, entsprechend dem Verlauf der Kurve *H* in Fig. 2. Die Ähnlichkeit der mit *NaCl* und *NaOH* im Intervall 0·1 bis 0·01 norm. erhaltenen Werte erweckt den Gedanken, dass bei *NaOH* gar nicht die *H*-Ionen, sondern vielmehr die *Na*-Ionen potentialbestimmend wirken, mit anderen Worten, dass für das Maximum der Kurven (Fig. 2) die Ausbildung einer *Na*-Elektrode verantwortlich ist.

Man müsste dann in Analogie mit der Horovitzschen Deutung an Gläsern annehmen, dass das Maximum der Kurve *H* in Fig. 2 seine Entstehung dem Umstand verdankt, dass mit wachsendem p_H die adsorbierten *H*-Ionen in zunehmendem Masse durch *Na*-Ionen ersetzt werden und dadurch ihre potentialbestimmende Bedeutung verlieren. Dieser Erklärung widerspricht auch das Ergebnis einiger Versuche

[1]) Das Überschreiten der theoretischen 58 Millivolt bei *K* I—*K* II in der *KCl*-Kette würde bedeuten, dass hier der Lösungsdruck wieder abnimmt.

nicht, die ich zu dem Zwecke anstellte, um zu prüfen, ob der Zusatz von *NaCl* (bis zu 0·1 norm.) zu einer Lösung von gegebenem p_H (0·1 norm. *HCl*) das Potential des Quarzes in dieser Lösung ändere. Es ergab sich in einem Falle eine sehr kleine, in einem anderen keine Änderung, es kann daraus jedoch nicht geschlossen werden, dass in Lösungen von so geringer *H*-Ionenkonzentration, wie sie der Lage des Maximums der *H*-Kurve entspricht, der Effekt der im Verhältnis zu den *H*-Ionen in sehr grossem Überschuss vorhandenen *Na*-Ionen ebenfalls gering ausfällt.

Es erschien mir zunächst aussichtslos, diese rein qualitativen Überlegungen einer quantitativen Prüfung zu unterziehen, da wir ja über Elektrolytadsorption, besonders in konzentrierteren Gebieten, bisher so gut wie gar nicht berichtet sind. Es ist aber vielleicht doch von Nutzen, auf diese Zusammenhänge hinzuweisen, weil dadurch unsere Aufmerksamkeit auf Fragen gelenkt wird, welche, wie die elektromotorische Indikation der Adsorption, oder die Rolle der Adsorption in Phasengrenzpotentialen anderer Art, durch den geschilderten Gedankengang gefördert werden können.

Ich ergreife die Gelegenheit, meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. G. Buchböck, für sein ständiges Interesse und seine vielen wertvollen Ratschläge auch an dieser Stelle meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Der Ungarischen Naturwissenschaftlichen Stiftung bin ich für die materielle Unterstützung zu Dank verpflichtet.

Budapest, III. Chem. Inst. d. Kgl. Ung. Pázmány-Péter-Universität.

Bemerkungen zur Elektrokapillarkurve des Quecksilbers.

Von

K. Bennewitz und K. Küchler.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 21. 1. 31.)

Zur Nachprüfung einer Kritik A. Frumkins werden stromlose Elektrokapillarkurven an *Hg* in reinen Lösungen aufgenommen, wobei das früher gefundene Maximum bei ~ 0·5 Volt bestätigt wird. Zusätze bewirken Verschiebungen. Ein absoluter Nullpunkt liegt nicht vor.

In einer früheren Arbeit[1]) waren Ergebnisse von stromlosen Messungen der Elektrokapillarkurve des Quecksilbers mitgeteilt worden, die inzwischen eine Kritik durch A. Frumkin[2]) erfahren haben. Zweck vorliegender Arbeit war eine Nachprüfung und Ergänzung.

Die Methode benutzt wie früher das Tropfengewicht bei Austritt des *Hg* aus einer in eine Flüssigkeit tauchenden Kapillare, das als Funktion des *Hg*-Potentials gegen eine Normalelektrode dargestellt wird. Frumkin wies darauf hin, dass das Potential des tropfenden *Hg* nicht dasselbe sei wie das von ruhendem *Hg* in gleicher Flüssigkeit, insbesondere dann, wenn die $Hg_2^{\cdot\cdot}$-Konzentration in letzterer klein ist. Gemessen wurde deshalb grundsätzlich das Potential der den Boden bedeckenden *Hg*-Schicht, die metallisch mit der Tropfelektrode verbunden werden konnte. Als Nullinstrument für die Kompensationsmethode diente ein Quadrantenelektrometer (Empfänger 0·002 Volt). Es wurden als Lösungen sowohl solche verwandt, die nur $Hg_2(NO_3)_2$ in entsprechender Konzentration mit Spuren von HNO_3, als auch solche, die ausserdem noch 0·01 KNO_3 enthielten. Die Potentialmessungen erfolgten vor und nach der Tropfenentnahme. Nur wenn hierbei Übereinstimmung herrschte, galt die Messung als brauchbar. Jeder Punkt wurde zwei- bis dreimal gemessen und gemittelt.

Als Gewichtseinheit (*G*) galten 30 Tropfen, bei deren Entnahme völlige Erschütterungsfreiheit erforderlich ist. Die Wägung fand in der Flüssigkeit statt, um Fehler bei der Trocknung zu umgehen. Die

---

[1]) K. Bennewitz und A. Delijannis, Z. physikal. Ch. **125**, 144. 1927, später als I bezeichnet. [2]) A. Frumkin und A. Obrutschewa, Z. physikal. Ch. (A) 138, 246. 1928, später als II bezeichnet.

Abweichungen überschritten nie 0·001 g, eine Genauigkeit, die bei weitem ausreichte. Die Temperatur wurde dauernd auf 19° gehalten.

Versuche ohne KNO_3. Ausgang $^1/_{1000}$ norm. Mercuronitrat (+ sehr wenig HNO_3). Variation lediglich durch Verdünnung. Bei grossen Verdünnungen geringe Konstanz und Reproduzierbarkeit. Es wurden nur solche Messungen verwertet, bei denen sich das Potential durch das Tropfen nicht geändert hatte. Erreichte untere Grenze: 0·458 Volt.

Versuche mit KNO_3. Hier wurde die 0·01 norm. KNO_3-Konzentration durchweg konstant gehalten. Variation des Mercuronitrats. Werte sind sehr konstant und reproduzierbar.

Versuche mit *KOH*. *KBr*, *KJ*, *KHS*, *KCN* zur Herabdrückung der $Hg_2^{\cdot\cdot}$-Konzentration ergaben ein völlig uneinheitliches Bild.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 und Fig. 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.

Elektrolyt	ε_H	G (geschlossen)	G' (offen)	ε''_H
		(Kurve A)	(Kurve B)	
10^{-3} norm. $Hg_2(NO_3)_2$ (+ HNO_3) . . .	0·687	1·3265	1·3272	0·687
10^{-4} „ $Hg_2(NO_3)_2$ (+ HNO_3) . . .	0·632	1·3670	1·4970	0·393
10^{-5} „ $Hg_2(NO_3)_2$ (+ 10^{-4} HNO_3).	0·622	1·4162	1·5409	0·398
10^{-5} „ $Hg_2(NO_3)_2$	0·542	1·7039	1·7253	0·313
10^{-7} „ $Hg_2(NO_3)_2$	0·493	1·6960	1·7030	0·295
10^{-7} „ $Hg_2(NO_3)_2$	0·478	1·6680	1·6735	0·355
10^{-7} „ $Hg_2(NO_3)_2$	0·458	1·6228	1·6358	0·320
10^{-7} „ $Hg_2(NO_3)_2$	0·456	1·6535	1·6728	0·340
		(Kurve C)	(Kurve D)	
10^{-3} „ $Hg_2(NO_3)_2 + 10^{-2}$ KNO_3 .	0·688	1·2424	1.2433	0·688
10^{-5} „ $Hg_2(NO_3)_2 + 10^{-2}$ KNO_3 .	0·611	1·3466	1·4810	0·345
10^{-5} „ $Hg_2(NO_3)_2 + 10^{-2}$ KNO_3 .	0·514	1·4452	1·5613	0·280
10^{-7} „ $Hg_2(NO_3)_2 + 10^{-2}$ KNO_3 .	0·470	1·4782	1·5745	0·270
10^{-9} „ $Hg_2(NO_3)_2 + 10^{-2}$ KNO_3 .	0·450	1·4850	1·5786	0·260
		(Kurve E)		
10^{-5} „ *KOH*	0·461	1·5850	1·6360	0·283
10^{-4} „ *KOH*	0·305	1·6310	1·6400	0·208
10^{-3} „ *KOH*	0·238	1·6530	1·6635	0·190
10^{-4} „ *KBr*	0·370	1·5462	1·5797	0·263
10^{-4} „ *KJ*	0·195	1·5332	1·5327	0·213
10^{-4} „ H_2S	— 0·062	1·6471	1·6189	0·103
10^{-4} „ *KCN*	— 0·127	1·6090	1·5880	—
10^{-4} „ *KHS*	— 0·452	1·2240	—	—

Die erste Spalte enthält den Elektrolyten (Konzentrationsangabe nur zur Orientierung), die zweite das Potential ε_H des ruhenden *Hg*, die dritte das Tropfengewicht *G* bei Kontakt zwischen beiden Elektroden, die vierte das Tropfengewicht *G'* bei geöffnetem Kontakt. Als Ergänzung ist in der letzten Spalte noch das Potential ε''_H der Tropfelektrode allein vermerkt, auf das wir erst später eingehen.

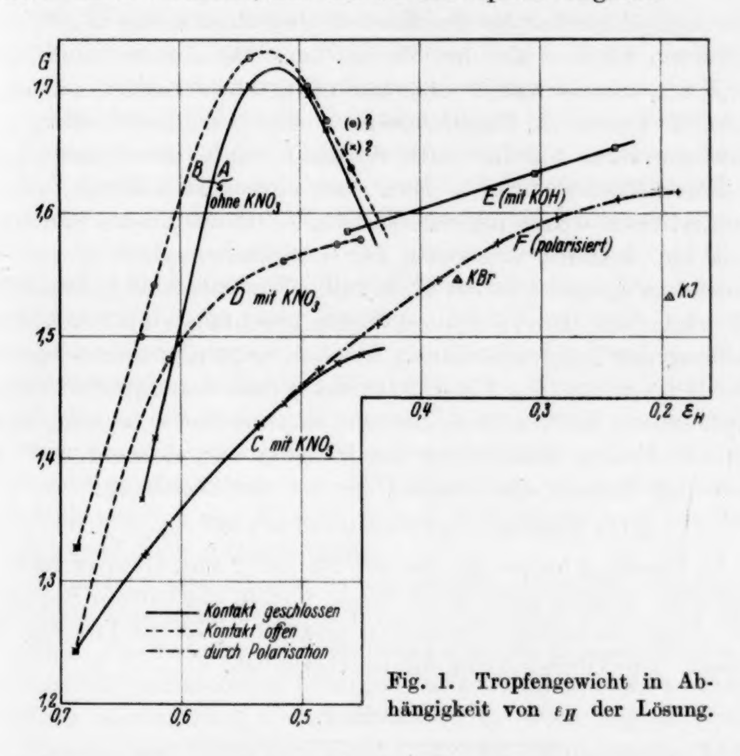


Fig. 1. Tropfengewicht in Abhängigkeit von ε_H der Lösung.

Wir bemerken zuerst, dass — in Bestätigung des Einwandes von Frumkin — die Tropfengewichte *G* und *G'* verschieden sind, und zwar liegt *G'* bei $\varepsilon_H > 0{\cdot}2$ Volt oberhalb von *G*. Bei KNO_3-Zusatz ist der Unterschied besonders gross. Frumkin macht nun diesen Effekt für das in Arbeit I gefundene Auftreten eines Maximums der Oberflächenspannung beim Potential $\varepsilon_H = 0{\cdot}475$ verantwortlich. Die Kurven *A* und *B* zeigen indessen deutlich, dass dieses Maximum ($\varepsilon_H \sim 0{\cdot}5$) auch bei kurzgeschlossener Tropfelektrode (*A*) bestehen bleibt, und zwar ohne eine merkliche Verschiebung zu erleiden. Bei KNO_3-Zusatz wird ein Maximum zwar nicht erreicht (Kurve *C* und *D*),

doch ist die Tendenz zum Konstantwerden bei 0·4 Volt oder etwas tiefer nicht zu verkennen. Fasst man den gemessenen Teil der Kurve *C* als Parabelast auf, so besitzt sie ein Maximum bei ~ 0·3 Volt. Dies liegt zwar tiefer, als bei der von KNO_3-freien Lösung (Kurve *A*, ~ 0·5 Volt), aber immer noch weit oberhalb des bekannten Umkehrpunktes des Kapillarelektrometers (−0·277 Volt). Kurve *C* ist weit besser reproduzierbar als *A*; offenbar üben Zusätze wie KNO_3 einen erheblichen Einfluss auf den Verlauf aus. Die Angabe in Arbeit I, dass KNO_3 kapillarinaktiv sei, was Frumkin beanstandet, war seinerzeit aus Freundlich, Kapillarchemie[1]) ohne besondere Prüfung übernommen worden, wie dort auch vermerkt wurde. Auch hierin geben wir Herrn Frumkin recht. Nun aber verwendet letzterer, um das Potential noch weiter herabzudrücken, *KOH* als Zusatz und findet damit ein weiteres Ansteigen der Oberflächenspannung mit abnehmendem ε_H (siehe Arbeit II, S. 249). Wir haben auch diesen Versuch wiederholt (Kurve *E*) und finden gleichfalls eine beträchtliche Erhöhung des Tropfengewichts. Indessen zeigt eine unvoreingenommene Betrachtung der Figur Frumkins, dass das mit *KOH*-Zusatz aufgenommene Kurvenstück, das beim sechsten Kreise beginnt, keineswegs die direkte Fortsetzung des früheren ist; vielmehr stellt der untere Ast deutlich eine Parabel dar von der Gleichung:

$$G\ (10\ \text{Tropfen}) = 0{\cdot}1518 - 0{\cdot}385\ (0{\cdot}1855 - \varepsilon_{Hg_2Cl_2})^2.$$

In Tabelle 2 haben wir die von Frumkin und Obrutschewa in *KOH*-freier Lösung gefundenen Werte und in der dritten Spalte die nach obiger Gleichung berechneten Gewichte (von 10 Tropfen) verzeichnet. Die Übereinstimmung ist vorzüglich.

Tabelle 2.

$\varepsilon_{Hg_2Cl_2}$	*G* (beob.)	*G* (ber.)
0·382	0·1370	0·1369
0·367	0·1396	0·1391
0·333	0·1435	0·1435
0·297	0·1471	0·1470
0·250	0·1503	0·1502

Danach liegt das Maximum von *G* bei $\varepsilon_{Hg_2Cl_2} = 0{\cdot}1855$ oder $\varepsilon_H = 0{\cdot}469$ Volt. Das aber ist fast genau der von uns in Arbeit I angegebene Wert. Dass die in *KOH* gemessenen Werte nicht die Fort-

1) Freundlich, Kapillarchemie, 2. Aufl., S. 394. 1922.

setzung der unteren bilden, ergibt sich noch deutlicher aus unserer eigenen Fig. 1 (Kurve A und E), die im Gegensatz zu Frumkin ohne KNO_3 aufgenommen wurden.

Nimmt man hierzu noch den letzten Abschnitt unserer Tabelle 1, in dem die Wirkung verschiedener Zusätze zum Ausdruck kommt, so ergibt sich, dass anscheinend alle Zusätze einen spezifischen Einfluss ausüben. Wir folgern daraus, dass auch das von Frumkin verwandte KOH irgendeinen Einfluss auf die Kurve haben dürfte, so dass ein bindender Schluss daraus kaum gezogen werden könnte.

Schliesslich wurde auch noch eine Kurve (F) aufgenommen, bei der die Konzentration der Lösung (0·536 Volt) nicht verändert, sondern lediglich durch Einschalten eines veränderlichen Potentials zwischen tropfendem und ruhendem Hg für die nötige Ionenverarmung gesorgt wurde. Sie läuft wesentlich steiler als die stromlose Kurve E, mit der sie wenig Ähnlichkeit hat. Ihren Scheitel erreicht sie bei $\sim$ 0·1 Volt. Auch Frumkin hatte seine stromlose KOH-Kurve mit der Polarisationskurve verglichen und beide gleich gefunden, was er wohl als wichtigstes Argument für die „Reinheit" seines Versuchs interpretiert.

Vergleicht man schliesslich noch die von Delijannis erhaltene Kurve mit den unseren, so ist zu berücksichtigen, dass er mit abnehmender Konzentration von KNO_3 arbeitete, so dass sie eine Verknüpfung von unseren Kurven D und B darstellt und aus diesem Grunde wesentlich steiler verläuft.

So besteht also in rein experimenteller Hinsicht zwischen den bisherigen Versuchen vielfach Übereinstimmung, nicht aber in der Deutung. Die Existenz eines Maximums in der Gegend von 0·5 Volt (bei möglichst zusatzfreien Lösungen) ist nach allem nicht zu leugnen. Überdies ist neulich von anderer Seite[1]) in Anlehnung an Arbeit I der Versuch einer strom- und strömungslosen Aufnahme der Elektrokapillarkurve am gleichen System gemacht worden (statische Methode), die ebenfalls zu einem solchen Maximum geführt hat.

Für die Beurteilung dieses Maximums scheint uns folgender Umstand von Bedeutung zu sein, der sich aus der Vergleichung von Kurve A und B ergibt. Nimmt man an, dass in einer gegebenen Lösung sich Oberflächenspannung und Potential einander eindeutig zuordnen, so muss Kurve A diese Zuordnung darstellen, da hier dem tropfendem Hg trotz eventueller Verarmungen das Potential aufgezwungen wird.

[1]) Ph. K. Söllner, Berlin-Dahlem, wird demnächst veröffentlicht.

Man befinde sich (Fig. 2) etwa bei x; nun werde der Kontakt mit dem tropfendem Quecksilber unterbrochen; es zeigt sich, dass das Tropfengewicht G auf G' steigt (β). Diesem G' entspricht tatsächlich aber ein Potential γ; also muss ε_H durch das Öffnen von β auf γ gesunken sein. Gehen wir indessen von Punkt x' aus, der jenseits des Maximums liegt, so gelangen wir auf gleiche Weise über β' nach γ'. Das ε_H ist also jetzt gestiegen. Oberhalb des Umkehrpunktes tritt also offenbar eine Verarmung, unterhalb desselben eine Anreicherung von $Hg_2^{\cdot\cdot}$-Ionen am tropfenden Hg auf, was ganz allgemein dadurch zum Ausdruck kommt, dass die Kurve B die Kurve A umhüllt, ohne sie zu schneiden. Im Umkehrpunkt wäre ein Zusammenfallen beider Kurven zu erwarten; an Stelle dessen tritt nur eine deutliche Annäherung auf. Jedenfalls geht aber aus dem Gesagten

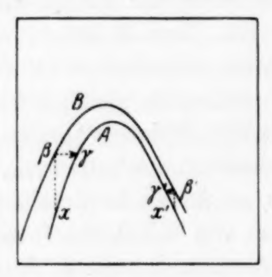


Fig. 2. Ausschnitt aus Fig. 1.

hervor, dass im Umkehrpunkt ein Stromrichtungswechsel erfolgt. Das aber ist das Charakteristikum eines „Nullpunktes" in der Helmholtz-Gibbsschen Theorie.

Man könnte nun versuchen, diese Umkehr direkt zu messen, indem man tropfendes Hg gegen die Normalelektrode schaltet. Hierbei stellte sich aber eine Schwierigkeit heraus: Das Potential der sich selbst überlassenen Tropfelektrode unterliegt während des Tropfens starken periodischen Schwankungen. Diese erklären sich dadurch, dass bei konstanter Hg-Strömungsgeschwindigkeit in der Kapillare die zeitliche Veränderung der Oberfläche durchaus nicht konstant, sondern dem jeweiligen Tropfenradius umgekehrt proportional ist. Für das Abreissen des Tropfens ist aber nur das in diesem Augenblick vorhandene Potential (d. h. die ihm zugeordnete Oberflächenspannung) massgebend, während das von uns benutzte Quadrantenelektrometer infolge seiner Trägheit über den ganzen Vorgang integriert. Das Vor-

zeichen des Stromintegrals braucht mit dem des Momentanstromes nicht identisch zu sein, wenn sich an dem Vorgang mehrere Ionensorten oder Teilchen mit Dipolmomenten beteiligen. Beobachtungen dieser Art wurden bereits[1]) an Schabelektroden gemacht, wo in der Gegend des „Nullpunktes" in der Strom-Zeitkurve Zacken beobachtet wurden, die einen Wechsel der Stromrichtung erkennen lassen. Die Messungen waren sehr schlecht reproduzierbar und ergaben Werte[2]), die nur wenig Gesetzmässiges erkennen lassen. Dem Umstand, dass sie scheinbar keinen Stromwechsel am Umkehrpunkt andeuten, darf deshalb kaum Bedeutung beigelegt werden. Es wäre möglich, solche Versuche mit einem schnell wirkenden Einfadenelektrometer vorzunehmen, was bisher mangels eines solchen nicht möglich war. Die aus den Kurven *A* und *B* gezogenen Schlüsse werden hiervon nicht berührt, da es sich dort infolge der grossen Kapazität des ruhenden *Hg* durchweg um wahre, nicht um mittlere Potentiale handelt.

Was nun die Lage des Maximums anlangt, so geht aus den Versuchen eindeutig hervor, dass sie von den Zusätzen in viel höherem Masse abhängig ist als bisher angenommen wurde. Sowohl KNO_3 wie *KOH* verschieben es zu kleinen ε_H. Eine Erklärung dieses Verhaltens kann bisher nicht gegeben werden; wohl aber scheint die schon früher ausgesprochene Ansicht, dass es sich um ζ-Potentiale handelt, zu Recht zu bestehen. In Arbeit I war es ja gerade die Absicht, möglichst ohne kapillaraktive Fremdzusätze auszukommen, was bei den üblichen Verfahren nicht der Fall war. Vielleicht ist es notwendig, noch mehr als bisher auf Ausschluss des Luftsauerstoffs und Konstanthaltung des *H*-Ionengehalts zu achten. Aber auch die Verwendung der Polarisationsverarmung gibt keine Gewähr für das Bestehen reiner Verhältnisse, so dass — ganz im Sinne Frumkins, Lewis' u. a. — das Auftreten eines Maximums der Oberflächenspannung jedenfalls nicht ohne weiteres als absolutes Nullpotential aufgefasst werden darf.

Zusammenfassung.

1. In Entgegnung auf eine von A. Frumkin und A. Obrutschewa veröffentlichte Beanstandung früherer Versuche von uns (Bennewitz und Delljannis) wurde durch neue Versuche festgestellt, dass zwar das Potential isolierter Tropfelektroden von dem kurzgeschlossener

[1]) K. Bennewitz und J. Schulz (Z. physikal. Ch. **124**, 125. 1926) und eine neuere, demnächst erscheinende Arbeit von K. Bennewitz und J. Bigalke.
[2]) Vgl. die ε_H'' der Tabelle 1.

verschieden sein kann — in Übereinstimmung mit FRUMKIN —, dass aber die von uns behauptete Existenz eines Umkehrpunktes bei 0·5 Volt in möglichst zusatzfreien Lösungen davon nicht berührt wird, im Gegensatz zu FRUMKINS Interpretation. Hierfür liefert die Analyse von FRUMKINS Kurve selber eine Stütze.

2. KNO_3-Zusatz bewirkt erhebliche Verschiebungen der Kurve, ebenso andere Zusätze zum Zweck der Komplexmachung; daraus wird geschlossen, dass auch das von FRUMKIN verwendete KOH individuelle Beeinflussung hervorruft. Alle so erhaltenen Kurven decken sich nicht mit der Polarisationskurve (Kapillarelektrometer).

3. Eine Betrachtung über das Verhalten von isolierten und kurzgeschlossenen Tropfelektroden lassen auf einen Stromwechsel am Maximum der Kurve schliessen, der sich bei direkter Messung aus gewissen Gründen nicht bemerkbar macht.

4. Das Maximum ist — übereinstimmend mit FRUMKIN, LEWIS u. a. — nicht ohne weiteres als Zeichen eines wahren Nullpotentials anzusprechen.

Jena, Physikal.-chem. Abt. d. chem. Laborat. d. Universität.

Die „elektrokapillare Erscheinung" von Becquerel.

Von

J. J. Bikerman.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.)

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 31. 1. 31.)

1. Einleitung. — 2. Nicht das OSTWALDsche Membranpotential ist wirksam. — 3. Weder das DONNANsche noch das Diffusionspotential ist wirksam. — 4. Widerlegung der Erklärung von GIRARD. — 5. Beweis der Theorie der Kreisströme. — 6. Das Wesen des wirksamen Potentials. — 7. Versuche mit Silber. — 8. Unmittelbare Messungen des „Membranpotentials". — 9. Darstellung und Eigenschaften der Kupfersulfidmembran. — 10. Systeme, in denen keine Metallabscheidung stattfindet. — 11. Zusammenfassung.

1. Einleitung.

Beschickt man ein mit einem Sprung versehenes Reagenzglas mit einer Kupfersalzlösung und taucht es in eine Lösung von Natriumsulfid ein, so scheidet sich am Sprung an der Innenseite des Rohres metallisches Kupfer ab, während sich an der Aussenseite gelbes Natriumpolysulfid bildet. Statt der üblichen Umsetzung wie

$$Cu(NO_3)_2 + Na_2S = CuS + 2\,NaNO_3$$

findet also die Wechselwirkung

$$Cu(NO_3)_2 + Na_2S = Cu + 2\,NaNO_3 + S$$

statt, wobei das Freiwerden von Kupfer und Schwefel (der sich im Überschuss von Natriumsulfid zu Polysulfid auflöst) räumlich getrennt erfolgt. Dies ist die „elektrokapillare Erscheinung" von A. C. BECQUEREL. Es sind mehrere Erklärungen dafür vorgeschlagen; mit wenigen Ausnahmen[1]) stimmen sie darin überein, dass die Erschei-

---

[1]) Eine von diesen stellt die Hypothese von G. URBAIN (Troisième conseil de chimie Solvay, S. 305. 1928) dar. Danach herrsche in einer $CuCl_2$-Lösung ein Gleichgewicht $2\,CuCl_2 \rightleftarrows Cu_2Cl_2 + Cl_2$, an welches sich noch das Gleichgewicht $Cu_2Cl_2 \rightleftarrows 2\,Cu + Cl_2$ anreihe; es genügt also, einer $CuCl_2$-Lösung dauernd Chlormoleküle wegzunehmen, um die beiden Gleichgewichte nach rechts zu verschieben und eine Kupferabscheidung zu bewirken. Diese Entfernung von Chlormolekülen werde nun dadurch erreicht, dass jedes von ihnen, das in die Na_2S-Lösung hineindiffundiert ist, sich sofort mit Schwefelionen umsetzt: $Cl_2 + S'' = 2\,Cl' + S$. Um in analoger Weise die BECQUERELsche Erscheinung in Kupfernitratlösungen zu erklären, müsste

nung elektrischer Natur ist; nur die Art der wirksamen Potentialdifferenz und der Verlauf der Umsetzung erscheinen in verschiedenen Theorien verschieden. Die nachstehend beschriebenen Versuche bezweckten eine Entscheidung zwischen den vorliegenden Erklärungen zu treffen.

2. Nicht das Ostwaldsche Membranpotential ist wirksam.

W. Ostwald[1]) stellte sich die Erscheinung folgendermassen vor: An der Berührungsstelle der Kupfersulfid- und Natriumsulfidlösung bildet sich eine (meist mit blossem Auge sichtbare) *CuS*-Scheidewand. Sie ist für $Cu^{\cdot\cdot}$- und S''-Ionen undurchlässig, nicht aber für $Na^{\cdot}$- und NO_3'-Ionen. Der osmotische Druck treibt Natriumionen in die Nitratlösung, Nitrationen in die Sulfidlösung, so dass eine elektrische Doppelschicht entsteht, deren positive Belegung sich an der Nitratseite der Membran befindet. Geraten ein $Cu^{\cdot\cdot}$-Ion und ein S''-Ion an zwei gegenüberliegenden Stellen der Membran in das starke innere Feld der Doppelschicht, so werden dem S''-Ion die Valenzelektronen entrissen und dem $Cu^{\cdot\cdot}$-Ion durch die Membran hindurch zugeführt; man hat also eine gleichzeitige Abscheidung von Kupfer und Schwefel.

Das Ostwaldsche Membranpotential ist sehr merkwürdig. Es sei die Konzentration der Natriumionen in der Sulfidlösung mit c (Mol/Liter) bezeichnet; die Diffusion sei zum Stillstand gekommen, wenn in die Nitratlösung n g-Ionen $Na^{\cdot}$ eingewandert sind; n ist selbstverständlich so klein, dass das c durch die Diffusion nicht merklich verändert wird. Die n g-Ionen verteilen sich in einer δ cm dicken Schicht an der Membranfläche, die S cm² gross sein möge; ihre Konzentration ist also $x = \frac{n}{S\delta}$. Die Potentialdifferenz φ, die das weitere Diffundieren verhindert, muss dann

$$\varphi = \frac{RT}{F} \ln \frac{c}{x} \tag{1}$$

sein ($F = 1$ Faraday). Andererseits ist $\varphi = \frac{4\pi\sigma\Delta}{D}$ (Δ die Dicke der Doppelschicht, D die mittlere Dielektrizitätskonstante der Membran

---

man also das Vorhandensein von ungeladenen NO_3- oder N_2O_6-Molekülen annehmen. Ausserdem würde die Diffusion von ungeladenen Molekülen durch schwache elektrische Felder nicht beeinflussbar sein, das Becquerel-Phänomen ist es aber in hohem Grade (siehe Abschn. 5).

[1]) W. Ostwald, Z. physikal. Ch. **6**, 71. 1890. Eine quantitative Betrachtung der Membranpotentiale ist von Ostwald nicht angestellt worden.

bzw. der angrenzenden Lösung, σ die Flächendichte der Elektrizität) und

$$\sigma = \frac{2n}{S} \cdot F = 2x\delta F; \tag{2}$$

der Faktor 2 kommt hinzu, weil die positive Belegung nicht nur aus den Natriumionen, sondern auch aus Kupferionen besteht, deren Menge den ausgewanderten Nitrationen äquivalent ist. Man hat also:

$$\varphi = \frac{8\pi\Delta\delta F}{D} \cdot x, \tag{3}$$

und da sich x aus (1) berechnen lässt, so eröffnet sich die Möglichkeit, die wichtige Grösse δ nach (3) zu ermitteln. In einer gewöhnlichen Flüssigkeitskette lässt sich kein so einfacher Ausdruck für σ ableiten wie ihn die Gleichungen (2) ergeben.

Das OSTWALDsche Membranpotential scheint bisher noch an keiner Grenzfläche nachgewiesen zu sein; auch an der BECQUEREL-schen Erscheinung ist es nicht schuld. OSTWALD führte zum Beweis seiner Theorie die Tatsache an, dass die Kupferabscheidung am Sprung ausbleibt, wenn man die $Cu(NO_3)_2$-Lösung mit der Na_2S-Lösung durch einen Kupferdraht verbindet; dann schieben die in die Sulfidlösung eindringenden NO_3'-Ionen S''-Ionen vor sich, die sich schliesslich mit dem Kupfer der Anode zu CuS verbinden; die dabei frei werdenden Elektronen dienen zum Entladen von $Cu^{\cdot\cdot}$-Ionen an dem anderen Ende des Drahtes, zu welchem die $Cu^{\cdot\cdot}$-Ionen durch die vordringenden $Na^{\cdot}$-Ionen zurückgedrängt werden; es bedeckt sich in der Tat das im Nitrat befindliche Drahtende mit frischem Kupfer, das ins Sulfid eintauchende mit CuS.

OSTWALD beachtete aber nicht, dass an den beiden Drahtenden Potentialsprünge: Cu | Kupfernitratlösung und CuS | Natriumsulfidlösung auftreten; beim Eintauchen des Kupferdrahtes wird nicht nur eine leitende Verbindung zwischen den Lösungen hergestellt, sondern noch eine EMK angelegt. Um ihren Einfluss zu beseitigen, verband ich die $Cu(NO_3)_2$- mit der Na_2S-Lösung durch einen elektrolytischen Stromschlüssel:

0·7 molare $Cu(NO_3)_2$-Lösung | Sprung | 0·7 molare Na_2S-Lösung
↑ ↓
4%ige $NaNO_3$-Lösung 4%ige $NaNO_3$-Lösung
↑ |
40%ige $NaNO_3$-Lösung ←

Obwohl die beiden Lösungen auf diese Weise leitend verbunden waren, das OSTWALDsche Membranpotential sich also nicht ausbilden konnte, trat eine Kupferabscheidung am Sprung wie üblich auf. Somit war die OSTWALDsche Theorie widerlegt.

3. Weder das Donnansche noch das Diffusionspotential ist wirksam.

Die Ungültigkeit von OSTWALDS Erklärung lässt sich noch einem anderen Versuch entnehmen, der gleichzeitig noch zwei Arten des Membranpotentials als Erzeuger der „kapillarelektrischen Erscheinung" ausschliesst. Nach Gleichung (1) wird nämlich die Potentialdifferenz φ unendlich klein, wenn sich das Verhältnis $c:x$ Eins nähert. Das lässt sich aber erreichen, wenn man sowohl die $Cu(NO_3)_2$- wie die Na_2S-Lösung mit grösseren Mengen $NaNO_3$ versetzt. Dann werden auch das Diffusionspotential $\frac{u-v}{u+v} \cdot \frac{RT}{F} \cdot \ln \frac{c}{x}$ (u und v die Beweglichkeiten von $Na^{\cdot}$ und NO_3') und das DONNANsche Potential $\frac{RT}{F} \ln \frac{c_1 + c_2}{c_2}$ [c_2 ist die Konzentration des zugesetzten $NaNO_3$ in den beiden Lösungen, c_1 die Konzentration von $Cu(NO_3)_2$ bzw. Na_2S; alles in g-Äquivalenten] sehr klein. Die BECQUERELsche Erscheinung trat aber auch in Systemen wie

an $Cu(NO_3)_2$ 1·4 norm. und an $NaNO_3$ 6·2 norm. Lösung	Sprung	an Na_2S 1·4 norm. und an $NaNO_3$ 6·2 norm. Lösung[1])

ausnahmslos mit mindestens derselben Leichtigkeit auf wie in den Systemen ohne Natriumnitrat.

Es wurde ferner versucht, das DONNANsche Potential auf Null herabzusetzen, indem man das System aufbaute:

an $CuCl_2$ und Na_2SO_4 1 norm. Lösungen	Sprung	an $NaHS$ und $BaCl_2$ 1 norm. Lösungen.

Links von der Scheidewand, die hier aus CuS und $BaSO_4$ bestand, befanden sich gleiche Mengen von $Cu^{\cdot\cdot}$- und SO_4''-Ionen, für die die Membran undurchlässig war, rechts davon gleiche Mengen $Ba^{\cdot\cdot}$ und S'' (bzw. HS'), die die Membran ebensowenig durchdringen konnten. Das DONNANsche Potential eines derartigen Systems ist Null. Leider wird $BaCl_2$ durch $NaHS$ zum Teil als $Ba(OH)_2$ ausgefällt[2]), so dass der Versuch unsauber wird. Jedenfalls wurde auch in diesem System eine kleine Kupferabscheidung am Sprung beobachtet.

---

[1]) Das DONNANsche Potential dieses Systems beträgt 0·006 Volt. [2]) Vgl. GMELIN, 7. Aufl., Bd. IIa, S. 34. 1909.

4. Widerlegung der Erklärung von Girard.

Ein wesensgleiches Potential wie OSTWALD nimmt auch P. GIRARD[1]) an. Während aber OSTWALD, der sich über den Mechanismus der Durchlässigkeit überhaupt nicht aussprach, auch die Wanderung der Elektronen von S'' zu $Cu^{\cdot\cdot}$ durch die Scheidewand nicht näher schilderte, macht sich GIRARD ein Bild davon. Danach wandern Elektronen in den Membranporen mit Wasser als $(H_2O)'$-Ionen, die in der Sulfidlösung nach der Gleichung $S'' + 2H_2O = S + 2(H_2O)'$ entstehen und in der Kupferlösung nach der Gleichung $Cu^{\cdot\cdot} + 2(H_2O)' = Cu + 2H_2O$ vergehen sollen. Unterwirft man die Kupferlösung einem Druck, der der obigen Wasserbewegung widerstrebt, so werde die Abscheidung von Kupfer gehemmt; sie soll ganz ausbleiben, wenn man einen Wasserübergang von der Kupfer- zur Sulfidlösung erzwingt.

Diesen letzteren Versuch scheint GIRARD nicht ausgeführt zu haben. Ich liess ein ausgezogenes, mit einem Sprung versehenes Reagensglas mit Nitratlösung [1·2 norm. an $Cu(NO_3)_2$, 2·5 norm. an $NaNO_3$] in ein Kölbchen mit Sulfidlösung [1·2 norm. an Na_2S, 2·5 norm. an $NaNO_3$] eintauchen, so dass die Flüssigkeit im Reagensglas um 26 cm höher stand als im Kölbchen. Dieser Höhenunterschied genügte, um Wasser aus der Kupferlösung auszupressen: über Nacht senkte sich das Niveau im Reagensrohr um 0·9 cm. Dennoch schied sich Kupfer am Sprung ab.

5. Beweis der Theorie der Kreisströme.

Die Theorie ist bereits von A. C. BECQUEREL[2]) vorausgeahnt worden. G. WIEDEMANN[3]) beschrieb sie folgendermassen: Im Sprung scheidet sich CuS ab; zwischen Kupfersulfidteilchen bleiben Poren frei, die mit $NaNO_3$-Lösung gefüllt sind. „Zwischen dem Schwefelkupfer, den beiden dasselbe bildenden Lösungen und letzterer Lösung finden geschlossene Ströme statt, durch welche auf der einen Seite das Metall der einen Lösung, Kupfer, auf dem Schwefelkupfer gefällt, auf der anderen letzteres aufgelöst wird.“ Über die zahlenmässige Grösse der dabei wirkenden Potentiale sagt er nichts aus. F. BRAUN[4]) erwog die Möglichkeit, dass eine Kette CuS | $Cu(NO_3)_2$-Lösung | $NaNO_3$-Lösung | $NaHS$-Lösung | CuS wirksam ist; die EMK dieser Kette beträgt bei den üblichen Konzentrationen der Elektrolyte etwa 1 bis 1·1 Volt.

---

[1]) Siehe vor allem 3. Conseil de chimie Solvay, S. 285. 1928, sowie P. GIRARD und G. PLATARD, C. r. **178**, 1212. 1924. [2]) Siehe z. B. A. C. BECQUEREL, C. r. **65**, 62. 1867. [3]) G. WIEDEMANN, Die Lehre von der Elektrizität, 2. Aufl., Bd. II, S. 604. 1894. Die Kreisstromtheorie, dank OSTWALDs Autorität in Ungunst geraten, wurde von neuem von H. FREUNDLICH (Koll. Z. **18**, 11. 1916) befürwortet. Die Vorstellung, die sich H. FREUNDLICH und K. SÖLLNER (Z. physikal. Ch. (A) **138**, 349. 1928) über die wirksame EMK gebildet haben, war aber nicht zutreffend (vgl. H. FREUNDLICH und K. SÖLLNER, Z. physikal. Ch. (A) **152**, 313. 1931). [4]) F. BRAUN, Ann. Physik (3) **44**, 507. 1891. Von BRAUN wurden ausserdem basische Kupfersalze berücksichtigt, die in Glassprüngen nicht auftreten.

Sobald sich metallisches Kupfer am Sprung abgeschieden hat, wird offenbar die BRAUNsche Kette zu Cu | $Cu(NO_3)_2$-Lösung | $NaNO_3$-Lösung | Na_2S-Lösung | CuS; hier wird statt $NaHS$, wie bei BRAUN, Na_2S, wie in meinen Versuchen, angeführt. Eine gewisse Schwierigkeit für die Theorie schien im Versuch vorzuliegen, den OSTWALD zum Beweis seiner Erklärung angestellt hat (Abschn. 2): Es war von vornherein nicht klar, weshalb die Tätigkeit der eben erwähnten Kette unterbrochen werden sollte, sobald man eine ganz gleich gebaute äussere Kette Kupferdraht | $Cu(NO_3)_2$-Lösung | $NaNO_3$-Lösung im Sprung | Na_2S-Lösung | Kupfersulfidüberzug schliesst.

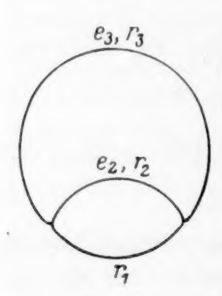


Fig. 1.

Die Erklärung ergab sich aus der quantitativen Betrachtung des Systems. In Fig. 1 bedeutet der obere Bogen den die Lösungen verbindenden Kupferdraht; die Potentialdifferenz an seinen Enden sei mit e_3, sein Widerstand mit r_3 bezeichnet. Der mittlere Bogen stellt die Summe der festen Anteile der Membran dar; ihr Gesamtwiderstand sei r_2; die hier tätige Potentialdifferenz sei e_2. Der untere Bogen versinnbildlicht die Poren der Membran; ihr Gesamtwiderstand sei r_1; die in ihnen wirksame EMK der Flüssigkeitskette kann, falls man beiderseits viel $NaNO_3$ zusetzt, vernachlässigt werden (siehe Abschn. 3). Bei meinen Versuchen enthielten die Lösungen stets neben 0·7 Mol $Cu(NO_3)_2$ bzw. Na_2S noch 3 Mol $NaNO_3$ im Liter.

Fliesst im Stromzweig 2 ein Strom i_2, so gilt nach KIRCHHOFF[1])

$$i_2 = \frac{e_2 - \dfrac{e_3 r_1}{r_1 + r_3}}{\dfrac{r_1 r_3}{r_1 + r_3} + r_2}. \tag{4}$$

Es tritt kein Kupfer am Sprung auf, i_2 wird unmessbar klein, wenn e_2 ungefähr gleich $\frac{e_3 r_1}{r_1 + r_3}$ ist. Falls $e_2 = e_3$ ist, erreicht man diesen Zustand, wenn r_3 neben r_1 unmerklich klein ist; das ist offenbar der Fall, wenn der äussere Stromzweig bloss aus einem Kupferdraht besteht. Schaltet man in den Zweig 3 einen grösseren Widerstand ein, so muss i_2 wachsen. Der Versuch hat es bestätigt: es findet eine

---

[1]) Vgl. z. B. A. WINKELMANN, Handb. d. Physik 4, 233. 1905.

Kupferabscheidung am Sprung statt, wenn man den Aussenstrom über einige Tausend Ohm schliesst.

Diese qualitative Bestätigung der Theorie ermutigte zu einer quantitativen Nachprüfung. Ausser dem Widerstand r_3 wurde in den Stromzweig 3 ein Amperemeter eingeschaltet, an dem man die Stromstärke i_3 ablesen konnte, ferner eine zusätzliche EMK Δe. Die Stromstärke i_3 ist

$$i_3 = \frac{e_3 - \frac{e_2 r_1}{r_1 + r_2}}{\frac{r_1 r_2}{r_1 + r_2} + r_3}. \tag{5}$$

Bei $\Delta e = 0$, aber veränderlichem r_3, hat man:

$$\frac{i_3'}{i_3} = \frac{\frac{r_1 r_2}{r_1 + r_2} + r_3}{\frac{r_1 r_2}{r_1 + r_2} + r_3'}; \tag{6}$$

i_3 bzw. i_3' wird bei dem äusseren Widerstand r_3 bzw. r_3' beobachtet. Die Stromstärke i_3'' bei einem gegebenen Δe verhält sich zur Stromstärke i_3 ohne Δe wie

$$\frac{i_3''}{i_3} = \frac{e_3 + \Delta e - \frac{e_2 r_1}{r_1 + r_2}}{e_3 - \frac{e_2 r_1}{r_1 + r_2}}; \tag{7}$$

r_3 bleibt dabei natürlich unverändert.

In (6) sind i_3, i_3', r_3 und r_3' messbar; diese Gleichung ergibt also den Wert von $\Re = \frac{r_1 r_2}{r_1 + r_2}$. Er muss nach der Theorie bei veränderlichem r_3 gleichbleiben. Innerhalb der Fehlergrenzen bestätigt sich diese Folgerung; so wurde z. B. im Versuch 69 gefunden:

$r_3\,\Omega$	$r_3'\,\Omega$	$\Re\,\Omega$
2000	3000	610
2000	4000	584
2000	10000	528
3000	5000	556
4000	10000	535

Aus (7) folgt

$$\frac{i_3'' - i_3}{i_3} = \frac{\Delta e}{e_3 - \frac{e_2 r_1}{r_1 + r_2}};$$

da i_3, i''_3 und Δe messbar sind, erhält man den Wert von $E = e_3 - \frac{e_2 r_1}{r_1 + r_2}$. Setzt man die gefundenen $\mathfrak{R}$ und E in Gleichung (5) ein, so muss sich der richtige Wert für i_3 ergeben. Auch dies wurde durch den Versuch bestätigt. Im Versuch 89 erhielt man z. B. $E = 0{\cdot}74$ Volt, $\mathfrak{R} = 4200\ \Omega$, i_3 bei $r_3 = 1000\ \Omega$ nach (5) berechnet: $14 \cdot 10^{-5}$ Amp., gefunden: $14 \cdot 10^{-5}$ Amp. Im Versuch 91 war $E = 0{\cdot}87$ Volt, $\mathfrak{R} = 6700\ \Omega$, i_3 bei $r_3 = 3000\ \Omega$ berechnet: $9{\cdot}0 \cdot 10^{-5}$, gefunden: $9{\cdot}2 \cdot 10^{-5}$ Amp.

Es dürfte also als sichergestellt gelten, dass in der Kupfersulfidmembran ein Kreisstrom fliesst, der mit dem Aussenstrom ein System nach Muster von Fig. 1 bildet.

6. Das Wesen des wirksamen Potentials.

Es erhob sich nun die Frage nach der Grösse der im System wirkenden EMK. Weder e_3 noch e_2 ist der unmittelbaren Messung zugänglich; unbekannt sind ferner r_1 und r_2. Von den Gleichungen (5) bis (7) ergibt sich die eine aus den beiden anderen, so dass man zur Bestimmung der vier Unbekannten nur zwei unabhängige Gleichungen hat. Eine dritte ist die Gleichung (4). Da man aber die augenblickliche Stromstärke im Zweig 2 nicht messen kann, blieb nichts übrig, als das Reagenzrohr mit dem Sprung vor und nach dem Versuch zu wägen und aus der Differenz, die dem Gewicht des abgeschiedenen Kupfers gleich ist (die Kupfersulfidmembran im Sprung wiegt weniger als 0·0001 g), die mittlere Stromstärke i_2 nach dem Faradayschen Gesetzt zu berechnen.

Dabei wird also eine annähernd quantitative Stromausbeute vorausgesetzt. Die Voraussetzung trifft bei Kupferabscheidung häufig nicht zu: der Strom wird zum Teil statt auf die Umsetzung $Cu^{\cdot\cdot} = Cu + 2\oplus$ auf die Umwandlung $Cu^{\cdot\cdot} = Cu^{\cdot} + \oplus$ verbraucht; wird das Cuproion sekundär durch Luft oder HNO_3 oxydiert, so erscheint die Stromausbeute verringert; schlägt sich Cu_2O auf der Kathode nieder, erscheint sie erhöht. Ich konnte manchmal einen Beschlag von Cu_2O auf dem Kupfer am Sprung beobachten; diese Fehlerquelle war also da.

Eine gewisse Vorstellung von ihrer Bedeutung ergibt sich vielleicht aus dem Vergleich der am Amperemeter abgelesenen und der nach Faraday berechneten Stromstärke im Zweig 3. Die Gewichtszunahme der Kupferkathode im Versuch 77, der 85 Stunden bei $r_3 = 2000\ \Omega$ gestanden hat, betrug 0·0209 g, woraus sich die durchschnittliche Stromstärke zu $20 \cdot 10^{-5}$ Amp. errechnet; die abgelesene

Stromstärke betrug bei $r_3 = 2000\ \Omega$ an den vier Versuchstagen 22·4; 22·2; 21·9 und $19{\cdot}4 \cdot 10^{-5}$ Amp. Im Versuch 69 war das mittlere i_3 nach FARADAY: $25 \cdot 10^{-5}$, gemessen: $24 \cdot 10^{-5}$ Amp. In vielen Fällen blieb aber die Stromausbeute im Aussenzweig weit hinter der theoretischen zurück: im Versuch 89 belief sie sich z. B. auf 65%, im Versuch 91 auf 85%.

Mit den gleichen, vielleicht noch grösseren Fehlern musste bei der Bestimmung von i_2 gerechnet werden. Die Unsicherheit, die dadurch in die Feststellung der wirksamen EMK hereingebracht wurde, war nun ganz verschieden je nach der vierten Gleichung, die man verwendete.

a) Ohne zusätzliche Hypothesen ergibt sich eine vierte Gleichung, wenn man dasselbe Reagenzglas für zwei aufeinanderfolgende Versuche (bei verschiedenen r_3) benutzt und den nämlichen Wert für $\mathfrak{R}$ findet. Dann kann kaum zweifelhaft sein, dass auch r_1 und r_2 gleichgeblieben sind. Da e_3 und e_2 ebenfalls als konstant angenommen werden, so muss auch die Differenz $e_3 - e_2$ in den beiden Versuchen den gleichen Wert haben; es gilt dann als Folge von (4) und (5):

$$i_3 r_3 - i_2 r_2 = I_3 R_3 - I_2 r_2, \qquad (8)$$

wenn die kleinen (grossen) Buchstaben sich auf den ersten (zweiten) Versuch beziehen. Für die Auswertung dieser Gleichung ist eine einigermassen genaue Bestimmung von i_2 bzw. I_2 unerlässlich. So wurde z. B. aus den Versuchen 75 und 81 nach (8) $e_3 = 0{\cdot}83$ und $e_2 = 0{\cdot}65$ Volt gefunden. Es genügt aber, anzunehmen, dass die Stromausbeute in beiden Fällen 75% betrug, um völlig andere Werte von e_3 und e_2 zu bekommen, und zwar 1·21 bzw. 0·93 Volt.

b) Es wurde an zweiter Stelle angenommen, dass

$$e_3 = e_2 \qquad (9)$$

ist: hat man doch sowohl im Zweig 3 wie im Zweig 2 frisch abgeschiedenes Kupfer als Kathode, Kupfersulfid als Anode. Die Grösse i_2 spielt dabei keine Rolle, nur das Verhältnis $i_2 : i_3$, das wohl durch die Ungültigkeit des FARADAYschen Gesetzes weniger betroffen wird als i_2. Nach (9) findet man für $e_2 = e_3$ Werte, die — in elf Versuchen — zwischen 0·42 und 0·92 Volt, d. h. um 120% schwanken. Die Grösse $e_2 = e_3$ sollte, da alle Versuche an verschiedenen *CuS*-Membranen unter völlig gleichen Bedingungen angestellt wurden (siehe Abschn. 5), konstant sein; die starke Streuung der Werte liess Zweifel an der Zuverlässigkeit der Voraussetzung (9) aufkommen.

c) Schliesslich bediente ich mich der naheliegenden Annahme, dass e_3 der EMK der Kette

+ Kupferdraht	1·4 n. $Cu(NO_3)_2$ + 3 n. $NaNO_3$	0·5 n. $NaNO_3$	1·4 n. Na_2S + 3 n. $NaNO_3$	CuS-Überzug	Kupferdraht —	(10)

gleich ist. Die Lösungen sind hier gleich zusammengesetzt wie in meinen Becquerel-Versuchen (siehe Abschn. 5), die Diffusionspotentiale dürfen vernachlässigt werden. Die EMK der Kette (10) bestimmte ich mit gleichen Drähten, wie sie zu den Becquerel-Versuchen verwendet wurden, zu etwa 1·12 Volt[1]). Es wurde also angenommen:

$$e_3 = 1{\cdot}12 \text{ Volt.} \qquad (11)$$

Mit Hilfe von (11) lässt sich dann e_2 ausrechnen; eine genaue Kenntnis von i_2 ist dabei unwesentlich, sobald i_2 viel kleiner als i_3 ist; das war aber fast immer der Fall. Für e_2 findet man solcherweise Werte, die — in elf Versuchen — zwischen 0·80 und 1·10 Volt, d. h. weniger als um 40% schwanken. Die Ergebnisse des Rechenverfahrens c) halte ich deshalb für die wahrscheinlichsten.

Es fragt sich nun, weshalb e_2 nicht e_3 gleich ist, obwohl man auch im Sprung eine Kette wie (10) hat, und wovon die EMK 0·8 bis 1·1 Volt herrührt. Die Antwort liegt wohl im folgenden: Der anodische Vorgang in der Kette (10) (und im Zweig 3) ist die Bildung von Kupfersulfid: $S'' + Cu \rightarrow CuS + 2\ominus$; dieser Vorgang hört nicht eher auf, als bis das in der Na_2S-Lösung befindliche Ende des Kupferdrahtes völlig in Kupfersulfid umgewandelt ist. Am Sprung findet aber, wie bereits im Abschn. 1 erwähnt, eine andere Umsetzung statt:

$$S'' + Na_2S \rightarrow Na_2S_2 + 2\ominus\,^{2)}.$$

Der Unterschied der den beiden Vorgängen entsprechenden EMK beträgt nach Trümpler[3]) etwa 0·3 Volt; als ebenso gross muss sich die Differenz $e_3 - e_2$ erweisen; sie wurde, wie oben erwähnt, zu 0·32 bis 0·02 Volt gefunden.

Die von jeder Theorie unabhängige Tatsache, dass sich am Kupfersulfid des Sprunges Polysulfid bildet wie an einem CuS-Kristall, während an einem Kupferdraht, obwohl seine Oberfläche von CuS

[1]) G. Trümpler (Z. physikal. Ch. **99**, 9. 1921) fand für die EMK der Kette + Cu | 1 norm. $CuSO_4$ | 0·1 norm. KCl | 2 norm. Na_2S | CuS | Cu — Werte zwischen 1·17 und 1·12 Volt (von mir aus den S. 24 und 39 angeführten Daten zusammengestellt). [2]) Für die von Wiedemann erwogene Auflösung von Kupfersulfid (siehe Abschn. 5) liegt kein Anzeichen vor. [3]) Trümpler, Z. physikal. Ch. **99**, 39. 1921.

bedeckt ist, ein weiterer Angriff des Metalls vor sich geht, zeigt, dass die CuS-Niederschläge in beiden Fällen verschieden sind. Dies wird durch noch eine andere Beobachtung bestätigt (siehe Abschn. 9).

7. Versuche mit Silber.

Bei den im vorhergehenden Abschnitt geschilderten Ermittlungen von e_2 und e_3 war 1. die Berechnung von i_2 nach dem Faradayschen Gesetz unsicher, 2. die Entscheidung zwischen den Annahmen (9) und (11) nicht ganz ohne Willkür. Die beiden Quellen der Ungewissheit lassen sich beseitigen, wenn man Kupferdraht und Kupfernitrat durch Silberdraht und Silbernitrat ersetzt. Bei der elektrolytischen Abscheidung von Silber aus Silbernitratlösungen ist die Stromausbeute im allgemeinen sehr hoch; dann sind die Potentiale der anodischen Vorgänge $S'' + Na_2S \rightarrow Na_2S_2 + 2\ominus$ an einem Ag_2S-Kristall und $S'' + 2Ag \rightarrow Ag_2S + 2\ominus$ an einem Silberdraht beinahe gleich; der Unterschied der beiden EMK beträgt nach Trümpler[1]) nur 0·02 bis 0·06 Volt. Die der Zusammenstellung (10) entsprechende Kette

$+ Ag$	1·3 norm. $AgNO_3$ + 3 norm. $NaNO_3$	0·5 norm. $NaNO_3$	1·3 norm. Na_2S + 3 norm. $NaNO_3$	Ag_2S	$Ag -$

lieferte mir 1·41 Volt. Nur um ein geringes kleiner müsste sich dann die Grösse $e_3 = e_2$ nach Abschn. 6b) und die Grösse e_2 nach Abschn. 6c) aus Becquerel-Versuchen ergeben. Die drei Versuche, die mit Silber ausgeführt wurden, lieferten:

Nr. des Versuchs	$e_2 = e_3$ nach Abschnitt 6b)	e_2 nach 6c)
84	1·23	1·33
85	1·35	1·36
93	1·26	1·37

Weitere Beweise der Theorie der Kreisströme schienen mir danach nicht mehr notwendig.

8. Unmittelbare Messungen des „Membranpotentials“.

Membranpotentiale werden im allgemeinen bestimmt, indem man eine Kette mit Elektrolytschlüssel mit der gleichen Kette, nur mit Membran, vergleicht. Der Unterschied der beiden EMK wird als

---

[1]) Trümpler, Z. physikal. Ch. 99. 41. 1921.

Membranpotential bezeichnet, hier also die Differenz zwischen der EMK von (10) und von

$$+Cu \left| \begin{array}{c} 1{\cdot}4 \text{ norm. } Cu(NO_3)_2 \\ + \\ 3 \text{ norm. } NaNO_3 \end{array} \right| \begin{array}{c} CuS\text{-Membran} \\ \text{im Glassprung} \end{array} \left| \begin{array}{c} 1{\cdot}4 \text{ norm. } Na_2S \\ + \\ 3 \text{ norm. } NaNO_3 \end{array} \right| CuS \,\Big|\, Cu- \qquad (12)$$

Diese Differenz hat aber, wie aus der Theorie der Kreisströme hervorgeht, keine einfache Bedeutung. Schliesst man die Kette (12) über eine veränderliche EMK $\varDelta e$ und ein Kapillarelektrometer, wie bei der Kompensationsmethode von Potentialmessungen üblich, so hat man einen Aussenzweig wie Zweig 3 in Fig. 1 hergestellt. Die Stromstärke i_3''' ist Null, wenn [vgl. Gleichung (7)] $-\varDelta e = e_3 - \frac{e_2 r_1}{r_1 + r_2}$. Zieht man diese Grösse von der EMK der Kette (10), d. h. von e_3 ab, so findet man für das „Membranpotential“

$$\pi = \frac{e_2 r_1}{r_1 + r_2}. \qquad (13)$$

Es hängt also von den zufälligen Widerständen r_1 und r_2 ab, kann somit keineswegs auf allgemein gültige Grössen wie Ionenbeweglichkeit, Ionenverteilung usw. zurückgeführt werden. Wie weit man bei anderen Membranen Gleichung (13) berücksichtigen muss, kann ich nicht beurteilen.

Gleichung (13) hätte zur Nachprüfung der Gleichung (7) dienen können. Leider war aber die EMK der Kette (12) derartig veränderlich, selbst gegen leise Erschütterungen empfindlich, dass man keinen Wert von π sicherstellen konnte[1]). Meist lag er bei einer CuS-Scheidewand zwischen 0·4 und 0·6 Volt, bei Ag_2S zwischen 0·9 und 1·1 Volt. Es war entgegen der EMK e_3 gerichtet [d. h. e_3 war immer grösser als die EMK von (12)], hatte also dasselbe Vorzeichen wie das hypothetische Membranpotential von Ostwald.

Ein Zusammenhang zwischen π und den Konzentrationen von $Cu(NO_3)_2$ und Na_2S konnte bei der geringen Genauigkeit der Versuche nicht festgestellt werden. Zusatz von $NaNO_3$ zu den beiden Lösungen änderte das π ebenfalls nur wenig.

---

[1]) Messungen, bei denen das Kapillarelektrometer durch ein statisches Elektrometer ersetzt war, verliefen nicht besser. Die Einrichtung mit dem statischen Elektrometer wurde mir in dankenswerter Weise von Herrn Dr. K. Söllner zur Verfügung gestellt.

9. Darstellung und Eigenschaften der Kupfersulfidmembran.

Der Versuch beginnt mit der Herstellung des Glassprunges. Becquerel ritzte ein Reagensglas mit einem Diamanten und drückte einen heissen Glasstab auf die schadhafte Stelle auf. Auf diese Weise entstehen „nicht geschlossene“ Sprünge, die für länger (über 3 Tage) dauernde Versuche meist unbrauchbar sind, weil sie allmählich weiter wachsen, bis das Glas völlig zerspringt. Geeigneter sind „kreisförmige“ Sprünge, die entstehen, wenn man einen glühenden Glasstab auf ein unverletztes Reagensglas solange aufgedrückt hält, bis er zu kleben anfängt; entfernt man ihn dann und berührt die erhitzte Stelle mit einem kalten Gegenstand, so platzt das Glas im Kreise um die Berührungsstelle herum. Diese „kreisförmigen“ Sprünge sind unbegrenzt haltbar; der elektrische Widerstand der in ihnen niedergeschlagenen Membranen ändert sich, abgesehen von den ersten Tagen, nur wenig und nur langsam.

Der Gesamtwiderstand der Poren in der Membran r_1 schwankte in den Versuchen mit Kupfer zwischen etwa 2200 Ω (ein „nicht geschlossener“ Sprung) und 16000 Ω (ein „kreisförmiger“ Sprung). Die Dicke des Reagensglases beträgt etwa 0·05 cm, der spezifische Widerstand der etwa 4 norm. $NaNO_3$-Lösung, die die Poren auffüllt, ist 7 $\Omega \cdot$ cm; daraus berechnet sich der Gesamtquerschnitt der Poren zu $16 \cdot 10^{-5}$ cm² bis $2{\cdot}2 \cdot 10^{-5}$ cm². Dabei war die Länge des Sprunges von der Grössenordnung 1 cm.

Der kleinste Gesamtwiderstand von CuS in der Membran r_2 belief sich auf etwa 900 Ω, der grösste auf 35000 Ω; r_1 und r_2 sind also von derselben Grössenordnung. Das wäre so gut wie unmöglich, wenn das Kupfersulfid in der Membran ebensogut leitete wie kristallines Kupfersulfid; vermutlich leitet es etwa 10^5 mal so schlecht. Hierin liegt wiederum ein Unterschied zwischen diesem und dem Kupfersulfid, das sich auf Kupferdraht in Na_2S-Lösung bildet: das letztere ist für elektrischen Strom ebensogut durchlässig wie für Schwefelionen (vgl. Abschn. 6).

In den drei Ag_2S-Membranen (alle in „kreisförmigen“ Sprüngen) betrug r_1 12500 bis 21500 Ω, r_2 33000 bis 34400 Ω.

10. Systeme, in denen keine Metallabscheidung stattfindet.

Stellt man ein System $Cu(NO_3)_2$-Lösung | Glassprung | $K_4Fe(CN)_6$-Lösung zusammen, so schlägt sich im Sprung $Cu_2Fe(CN)_6$ nieder, es erfolgt aber auch nach Monaten keine Kupferabscheidung. Liegt es an der Lösung oder an der Membran? Es wurde ein gesprungenes Reagenzglas mit $Cu(NO_3)_2$-Lösung in eine Na_2S-Lösung eingetaucht; einige Stunden nachher, als sich schon eine sichtbare CuS-Membran, aber noch kein Kupferniederschlag gebildet hatte, wurde es herausgenommen, abgespült und in eine äquivalente $K_4Fe(CN)_6$-Lösung eingeführt, so dass man ein System $Cu(NO_3)_2$-Lösung | CuS-Membran | $K_4Fe(CN)_6$-Lösung hatte[1]). Es war auch nach 10 Tagen keine

[1]) Dass sich dabei CuS nicht gleich in $Cu_2Fe(CN)_6$ verwandelt, wurde durch Messungen des Potentials von Cu | CuS-Drähten in $K_4Fe(CN)_6$-Lösungen nachgewiesen: das Potential bleibt stundenlang unverändert und vom Potential einer Cu | $Cu_2Fe(CN)_6$-Elektrode verschieden.

Spur Kupfer zu entdecken; die Ferrocyanidlösung blieb also auch an einer unzweifelhaft geeigneten Membran unwirksam. Lässt man den Strom eines Akkumulators einige Stunden lang in der Richtung → Cu | $Cu(NO_3)_2$-Lösung | $Cu_2Fe(CN)_6$ im Sprung | $K_4Fe(CN)_6$-Lösung → fliessen, so scheidet sich am Sprung metallisches Kupfer ab; es handelt sich also nicht um eine Unfähigkeit der $Cu_2Fe(CN)_6$-Scheidewand, Metallüberzüge zu empfangen. Das Membranpotential π ist hier aber von einer ganz anderen Art als das Membranpotential von CuS: es ist nur etwa 0·035 bis 0·09 Volt gross und hat das entgegengesetzte Vorzeichen; die Kette + Cu | $Cu(NO_3)_2$-Lösung | KNO_3-Lösung | $K_4Fe(CN)_6$-Lösung | $Cu_2Fe(CN)_6$ | Cu — hat immer eine geringere EMK (etwa 0·2 Volt) als die mit denselben Elektroden und Lösungen gemessene Kette + Cu | $Cu(NO_3)_2$-Lösung | $Cu_2Fe(CN)_6$-Membran | $K_4Fe(CN)_6$-Lösung | $Cu_2Fe(CN)_6$ | Cu — (etwa 0·25 Volt). Versetzt man die $Cu(NO_3)_2$- und die $K_4Fe(CN)_6$-Lösung mit viel KNO_3, so fällt das π auf etwa 0·000 bis 0·010 Volt. Das Membranpotential rührt hier also von einer Ionenverteilung bzw. -diffusion her; das Kupferferrocyanid betätigt sich nicht elektromotorisch; es ist kein Kreisstrom da.

Die $Cu_2Fe(CN)_6$-Scheidewand ist sowohl für Elektrizität wie für Moleküle und Ionen viel weniger durchlässig als die CuS-Membran; der elektrische Widerstand einer solchen Scheidewand war für konstanten Strom $> 10^5\ \Omega$; im Gegensatz zu CuS, das selbst für Rohrzucker durchlässig ist, gibt $Cu_2Fe(CN)_6$ selbst mit KNO_3 einen osmotischen Druck.

Im System Ag | $AgNO_3$-Lösung | AgJ im Sprung | KJ-Lösung | Ag erfolgt gleichfalls keine Metallabscheidung. Wie bereits F. Haber[1]) nachgewiesen hat, bilden Silberhalogenide Scheidewände, die entweder ganz porenfrei oder mit so grossen Löchern versehen sind, dass sich die Silber- und die Halogenidlösung weiter vermischen können. Im stationären Zustande ist natürlich nur die erste Membranart möglich; sie bildete sich auch in meinen Glassprüngen; in einer einheitlichen AgJ-Membran sind aber offenbar keine Kreisströme möglich.

11. Zusammenfassung.

Von den für die Becquerelsche Erscheinung vorgeschlagenen Erklärungen wurden die von Urbain, Ostwald und Girard durch den Versuch widerlegt. Die Kreisstromtheorie von Becquerel und Wiede-

[1]) F. Haber, Ann. Physik (4) **26**, 954. 1908.

MANN wurde quantitativ entwickelt und mit der Erfahrung verglichen, wobei sich in allen Fällen eine Übereinstimmung innerhalb der Fehlergrenzen ergab. Die die Erscheinung erzeugende EMK liess sich zahlenmässig ermitteln, ihr Wesen in grossen Zügen aufklären. Demnach ist die Niederschlagsmembran (CuS, Ag_2S), die sich im Glassprung bei Berührung der beiden Lösungen [z. B. $Cu(NO_3)_2$ und Na_2S] bildet, Sitz eines elektrischen Kreisstromes, der von CuS über Na_2S-Lösung, $NaNO_3$-Lösung und $Cu(NO_3)_2$-Lösung zu Kupfer fliesst und weiteres Kupfer abscheidet; diesem kathodischen Vorgang und einer Polysulfidbildung an der CuS-Anode entspricht die wirksame EMK.

Fliesst in der Scheidewand kein Kreisstrom, so scheidet sich kein Metall aus; am Beispiel einiger Systeme, in denen die BECQUEREL-Erscheinung nicht auftritt, konnte die Brauchbarkeit dieser Erklärung dargetan werden.

Im Abschn. 2 und Abschn. 8 werden zwei wenig beachtete Arten des Membranpotentials erörtert.

Die vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium des HOFMANN-Hauses begonnen und nach dessen Auflösung in der kolloidchemischen Abteilung des Kaiser Wilhelm-Instituts für physikalische Chemie, Berlin-Dahlem, abgeschlossen. Dem Leiter der Abteilung, Herrn Prof. Dr. H. FREUNDLICH, sei auch hier für die uneigennützige Gastfreundschaft bestens gedankt.

Über die Ergebnisse der Untersuchung durfte ich am 15. 12. 1930 in einer Sitzung der Deutschen chemischen Gesellschaft vortragen.

Die Löslichkeit von Säuren in Salzlösungen. V.

Der Temperaturkoeffizient des Aktivitätskoeffizienten der Benzoesäuremoleküle in Lösungen von Natriumchlorid, Kaliumchlorid und Natriumbenzoat.

Von

Erik Larsson.

(Eingegangen am 14. 1. 31.)

In der vorliegenden Abhandlung sind die Löslichkeiten der Benzoesäure in Lösungen von Natriumchlorid und Kaliumchlorid bei 0·2° und 25° C und von Natriumbenzoat bei 0·2° C bestimmt. Daraus sind die Aktivitätskoeffizienten der Benzoesäuremoleküle bei diesen Temperaturen errechnet.

1. Im Rahmen meiner Untersuchungen über die Löslichkeiten und Aktivitäten der Benzoesäure in konzentrierten Salzlösungen habe ich die Löslichkeit der Benzoesäure in Lösungen von Natriumchlorid und Kaliumchlorid bei 0·2°, 18° und 25° C, und in Lösungen von Natriumbenzoat bei 0·2° und 18° C bestimmt. Aus den Löslichkeiten sind die Aktivitätskoeffizienten der Benzoesäuremoleküle berechnet. Das Resultat dieser Untersuchungen bei 18° C ist früher[1]) veröffentlicht worden. Über die Versuche und Berechnungen bei den beiden anderen Temperaturen werde ich im folgenden berichten.

2. Die Bestimmungen der Löslichkeiten der Benzoesäure bei 0° und 18° C sind in derselben Weise wie bei 18° C ausgeführt, worüber früher berichtet worden ist. Die genauen Versuchstemperaturen waren 0·2±0·1° und 25·0±0·05° C. Die Berechnungen der Aktivitätskoeffizienten wurden in derselben Weise ausgeführt, wie in der erwähnten Arbeit bei 18° C beschrieben worden ist. Das Resultat geht aus den Tabellen 1 bis 5 hervor.

Tabelle 1. Benzoesäure in Natriumchloridlösungen (0·2° C).

[*NaB*]	[*NaCl*]	l	[*HB*]	f_{HB}	f_{HB} (ber.)
0·0100	—	0·01257	0·01250	—	—
0·0100	0·250	0·01134	0·01126	1·11	1·11
0·0100	0·500	0·01006	0·00998	1·25	1·23
0·0100	1·000	0·00838	0·00830	1·51	1·51
0·0100	2·000	0·00574	0·00566	2·21	2·29
0·0100	3·00	0·00368	0·00360	3·47	3·47

[1]) E. Larsson, Z. physikal. Ch. (A) 148, 148, 304. 1930.

Tabelle 2. Benzoesäure in Natriumchloridlösungen (25° C).

$[NaB]$	$[NaCl]$	l	$[HB]$	f_{HB}	f_{HB} (ber.)
0·0100	—	0·02718	0·02702	—	—
0·0100	0·500	0·02200	0·02184	1·24	1·23
0·0100	1·000	0·01800	0·01784	1·52	1·51
0·0100	2·00	0·01215	0·01199	2·25	2·29

Tabelle 3. Benzoesäure in Kaliumchloridlösungen (0·2° C).

$[NaB]$	$[KCl]$	l	$[HB]$	f_{HB}	f_{HB} (ber.)
0·0100	—	0·01257	0·01250	—	—
0·0100	0·250	0·01202	0·01194	1·05	1·07
0·0100	0·500	0·01098	0·01090	1·15	1·16
0·0100	1·000	0·00954	0·00946	1·32	1·35
0·0100	2·00	0·00696	0·00688	1·82	1·82
0·0100	3·00	0·00524	0·00516	2·42	2·45

Tabelle 4. Benzoesäure in Kaliumchloridlösungen (25° C).

$[NaB]$	$[KCl]$	l	$[HB]$	f_{HB}	f_{HB} (ber.)
0·0100	—	0·02718	0·02702	—	—
0·0100	0·500	0·02280	0·02264	1·19	1·18
0·0100	1·000	0·01978	0·01962	1·38	1·39
0·0100	2·00	0·01455	0·01439	1·88	1·90

Tabelle 5. Benzoesäure in Natriumbenzoatlösungen (0·2° C).

$[NaB]$	l	$[HB]$	f_{HB}	f_{HB} (ber.)
0·0100	0·01257	0·01250	0·99	0·99
0·250	0·01297	0·01297	0·96	0·93
0·500	0·01416	0·01416	0·88	0·87
1·000	0·01744	0·01744	0·71	0·73

3. Bei 0·2° C ist die Löslichkeit der Benzoesäure in 0·01 mol. Natriumbenzoatlösung 0·01257 Mol pro Liter. Die Konzentration $[HB]$ der undissoziierten Moleküle ist wegen geringer Dissoziation etwas kleiner. Wenn wir die Dissoziationskonstante der Säure bei dieser Temperatur gleich $6 \cdot 10^{-5}$ setzen und wenn wir die Einwirkung des elektrischen Ionenfeldes auf die Aktivität der Ionen und Moleküle vernachlässigen, gibt das Massenwirkungsgesetz $[HB] = 0·01250$. Bei 25° C finden wir in derselben Weise $[HB] = 0·02702$. Aus meinen früheren Bestimmungen bei 18° C gilt bei dieser Temperatur $[HB] = 0·02165$. Sämtliche Daten gelten für Lösungen, die 0·01 Mol Natriumbenzoat pro Liter enthalten.

4. Mit den so erhaltenen Werten für $[HB]$ in 0·01 mol. Natriumbenzoatlösung sind die Werte für f_{HB} in den Tabellen 1 bis 4 für Natriumchlorid- und Kaliumchloridlösungen berechnet. Die in den Tabellen angegebenen Werte beziehen sich auf benzoatfreie Lösungen, indem sie durch Division der $[HB]$ in der chloridfreien Lösung mit derjenigen der Chloridlösung erhalten worden sind. Die gefundenen Werte können gut mit den folgenden Formeln

$$\log f_{HB} = 0{\cdot}18\, c \quad (NaCl \text{ bei } 0{\cdot}2^\circ \text{ C}),$$
$$\log f_{HB} = 0{\cdot}18\, c \quad (NaCl \text{ bei } 25^\circ \text{ C}),$$
$$\log f_{HB} = 0{\cdot}13\, c \quad (KCl \text{ bei } 0{\cdot}2^\circ \text{ C}),$$
$$\log f_{HB} = 0{\cdot}14\, c \quad (KCl \text{ bei } 25^\circ \text{ C})$$

berechnet werden, wie aus den Werten der letzten Kolumne jeder Tabelle hervorgeht. Die entsprechenden Formeln bei 18° C lauten:

$$\log f_{HB} = 0{\cdot}18\, c \quad (NaCl \text{ bei } 18^\circ \text{ C}),$$
$$\log f_{HB} = 0{\cdot}14\, c \quad (KCl \text{ bei } 18^\circ \text{ C}).$$

5. Die Tabelle 5 enthält die Löslichkeiten der Benzoesäure in Natriumbenzoatlösungen bei 0·2° C. Um diese Löslichkeiten für die Berechnung von f_{HB} verwerten zu können, müssen wir die Aktivität b der Säuremoleküle in den gesättigten Lösungen kennen. Diese ist nicht gleich der oben berechneten Konzentration $[HB]$ in 0·01 mol. Natriumbenzoatlösung, sondern etwas kleiner, weil f_{HB} der Benzoesäuremoleküle wahrscheinlich etwas kleiner als Eins ist, wie es bei 18° C der Fall ist. Um den Wert b berechnen zu können, gehen wir von der Löslichkeit der Benzoesäure in reinem Wasser bei 0·2° C aus. Diese beträgt 0·01315 Mol pro Liter. Wenn wir mit einer Dissoziationskonstante der Benzoesäure gleich $6 \cdot 10^{-5}$ rechnen und die Aktivitätskoeffizienten der Ionen und Moleküle gleich Eins setzen, finden wir $b = 0{\cdot}0124$. Dieser Wert ist wohl nur angenähert richtig. Seine Genauigkeit ist aber für unsere Aufgabe hinreichend. Für die 0·01 mol. Benzoatlösung finden wir nun $f_{HB} = 0{\cdot}99$ bei 0·2° C, während ich früher bei 18° C denselben Wert gefunden habe. In ähnlicher Weise berechnen wir die Aktivitätskoeffizienten in den anderen Natriumbenzoatlösungen der Tabelle 5. Die experimentell gefundenen Aktivitätskoeffizienten können mit der Formel $f_{HB} = 1 - 0{\cdot}27\, c$ berechnet werden, wie aus den Werten der letzten Kolumne hervorgeht.

6. Die Tabelle 6 enthält eine Zusammenstellung der Aktivitätskoeffizienten der Benzoesäuremoleküle bei den drei Temperaturen. Wir sehen, dass der Aktivitätskoeffizient in Natriumchlorid- und Ka-

Tabelle 6. Die Aktivitätskoeffizienten der Benzoesäuremoleküle in Lösungen von Natriumchlorid, Kaliumchlorid und Natriumbenzoat bei verschiedenen Temperaturen.

Salzkonzentration	*NaCl*			*KCl*			*Na*-Benzoat	
	0·2°	18°	25°	0·2°	18°	25°	0·2°	18°
0·250	1·11	1·11	—	1·05	1·09	—	0·96	0·89
0·500	1·25	1·24	1·24	1·15	1·18	1·19	0·88	0·80
1·00	1·51	1·51	1·52	1·32	1·37	1·38	0·71	0·61
2·00	2·21	2·25	2·25	1·82	1·86	1·88	—	—
3·00	3·47	3·37	—	2·42	2·52	—	—	—

liumchloridlösungen wenig temperaturabhängig ist. Aus den Bestimmungen in Natriumchloridlösungen kann man nicht auf eine Temperaturabhängigkeit schliessen. In Kaliumchloridlösungen haben wir zwischen 0° und 18° C eine deutliche Steigerung des Aktivitätskoeffizienten mit der Temperatur. Zwischen 18° und 25° C ist eine solche auch vorhanden, obwohl wenig deutlich. Der Aktivitätskoeffizient in Natriumbenzoatlösung ist stark temperaturabhängig.

7. Die geringe Temperaturabhängigkeit des Aktivitätskoeffizienten der Benzoesäuremoleküle in Natriumchlorid- und Kaliumchloridlösungen ist erwartungsgemäss, denn in Fällen, wo die Aktivitätskoeffizienten von Molekülen in Salzlösungen bei verschiedenen Temperaturen untersucht worden sind, hat man nur eine geringe Temperaturabhängigkeit erhalten. Die modernen theoretischen Vorstellungen über die aktivitätsändernden Wirkungen der Salze auf die Moleküle lassen vermuten, dass die Temperaturabhängigkeit wenig von der Art der Salze ist, wenigstens wenn man Salze von anorganischen Basen und Säuren hat. Da ein Unterschied zwischen den untersuchten beiden Chloriden und Natriumbenzoat vorhanden ist, muss dies wohl darauf beruhen, dass das organische Benzoation in irgendeiner Weise die Behandlung des Problems erschwert. Ich habe daran gedacht, dass das Benzoation ausser seiner freien Ladung eine Wirkung auf die Aktivität der Benzoesäuremoleküle habe. Diese Wirkung, die wohl mit in den Ionen vorhandenen Dipolen zusammenhängt, wäre dafür verantwortlich, teils dass der Aktivitätskoeffizient der Benzoesäuremoleküle in Natriumbenzoatlösungen kleiner als Eins ist, teils dass der Temperaturkoeffizient des Aktivitätskoeffizienten unerwartet gross ist. Es ist auch denkbar, dass wir mit der Bildung von sauren Benzoationen in den Lösungen zu tun haben. Diese sauren Ionen

stehen natürlicherweise im Gleichgewicht mit in der Lösung vorhandenen Benzoesäuremolekülen und Benzoationen. Dieses Gleichgewicht kann temperaturabhängig sein. Für eine Annahme, dass saure Benzoationen gebildet werden können, spricht, dass saure Benzoate aus mit Benzoesäure gesättigten Benzoatlösungen auskristallisieren können, wenn geeignete Konzentrationen getroffen werden. Jedoch muss man sehr vorsichtig sein, aus der Bildung solcher Verbindungen auf ihre Existenz in Lösungen zu schliessen. Hierin können sie vollständig dissoziiert sein. Ob die eine oder zweite Ursache, oder sogar eine dritte für das Verhältnis des Aktivitätskoeffizienten der Benzoesäuremoleküle in Natriumbenzoatlösungen massgebend ist, kann nicht aus dem vorliegenden Material bewiesen werden. Dafür sind weitere Untersuchungen an Benzoesäure und anderen Molekülarten notwendig.

Lund, Chem. Institut d. Universität, anorg. Abt.
Dezember 1930.

Bücherschau.

Anorganische Chemie, von FRITZ EPHRAIM. XII und 809 Seiten mit 81 Abbildungen und 4 Tafeln. 4. Aufl. Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1929. Preis brosch. M. 28.—, geb. M. 30.—.

Die vierte Auflage des bekannten Buches von EPHRAIM ist als Ergänzung der anderen gebräuchlichen Lehrbücher der anorganischen Chemie wiederum sehr willkommen. Wir betonen ausdrücklich als Ergänzung, da der Titel „Anorganische Chemie“ strebsame Studenten, deren Ehrgeiz auf Erwerbung eines umfangreichen Werkes gerichtet ist, gelegentlich dazu verleitet, sich als einziges Lehrbuch dieses fast 800 Seiten starke Werk anzuschaffen. Dies ist unzweckmässig, nicht nur weil in dem Buch die anschauliche Beschreibung der Tatsachen und Vorgänge gegenüber der Systematik stark zurücktritt, sondern auch wegen der sehr verschiedenen Ausführlichkeit, mit der die einzelnen Abschnitte je nach den Interessen des Autors abgehandelt werden. Manche Kapitel, z. B. das über die radioaktiven Elemente, gehen nicht über das in kürzeren Lehrbüchern zu findende Material hinaus. (Die Darstellung ist gerade in diesem Kapitel in vielen Punkten auch sehr ungenau, so dass es ohne Schaden hätte wegbleiben können.) Andere Abschnitte, die dem Autor näher liegen — ich nenne hier besonders die auf Komplexverbindungen und Valenzfragen bezüglichen —, sind dagegen so inhaltsreich, dass nicht nur der fortgeschrittene Student daraus sehr viel lernen kann, sondern dass sie auch für weitergehende Interessen als eine Einführung in die Originalliteratur von grossem Wert sind. Es wäre daher zu wünschen, dass der Autor die schon jetzt zahlreich vorhandenen Literaturzitate in einer künftigen Auflage noch weiter vermehrt, was auch den Vorteil hätte, die störende Wirkung von Druckfehlern und kleinen Unrichtigkeiten, die in einem so umfangreichen Werke natürlich nicht fehlen, zu verringern. Vielleicht wäre auch zu erwägen, ob nicht das Buch mit Rücksicht auf die sehr verschiedene Gründlichkeit, mit der die einzelnen Gebiete behandelt sind — die technologische Seite der anorganischen Chemie ist z. B. sehr wenig berücksichtigt, die dazu unentbehrlichen Abbildungen fehlen völlig —, durch den Titel „Systematik der anorganischen Chemie“ seinen selektiven Inhalt deutlicher als bisher kenntlich machen könnte. Gerade dadurch würden die besonderen Vorzüge des Buches sofort ins richtige Licht gerückt. — Überraschend ist, dass der Autor in diesem der Übersicht über die anorganische Chemie dienenden Werk das natürliche System der Elemente immer nur in der Form der kurzperiodigen Tabelle benutzt und seine Leser gar nicht mit der langperiodigen Schreibweise bekannt macht, welche für zahlreiche Betrachtungen (Systematik der Hydride, Atombau usw.) so grosse Vorteile bietet, dass heute manche Anorganiker — wohl nicht mit vollem Recht — ihren ausschliesslichen Gebrauch befürworten.

Als Vorschlag für eine Neuauflage sei schliesslich die Anregung gestattet, dass der Abschnitt über das Knallgas noch etwas stärker geändert wird, als dies bisher gegenüber der ersten Auflage geschehen ist. Es wird Lesern der ersten Auflage vielleicht noch erinnerlich sein, dass darin über das Knallgas folgendes berichtet wurde: „Keines der üblichen Gasgemische detoniert so laut wie das ‚Knallgas‘,

dessen Explosion leicht zur Zerschmetterung der Gefässe führt, wobei jedoch die Sprengstücke nach innen gezogen werden, da das Volumen des entstehenden Wassers kleiner ist als das der Ausgangsmaterialien.“ Inzwischen ist der Autor offenbar überzeugt worden, dass Knallgas manchmal eine „Explosion“ im vollsten Sinne dieses Wortes bewirkt, er kann sich aber von seiner Lieblingsvorstellung einer dabei auftretenden „Implosion“ doch noch nicht frei machen. Der Text lautet jetzt: „Keines der üblichen Gasgemische detoniert so laut wie das ‚Knallgas‘, dessen Explosion leicht zur Zerschmetterung der Gefässe führt. Bei Verwendung verdünnteren Knallgases werden dabei jedoch die Sprengstücke oft nach innen gezogen (Implosion), da die rasche Kondensation des entstehenden Wasserdampfes plötzliche Bildung eines Vakuums bewirkt, der das Gefäss oft nicht standhält, selbst wenn es die anfängliche, durch die Hitze bewirkte Druckerhöhung zu ertragen vermochte.“ Demgegenüber möchte Referent sich die Frage erlauben, ob tatsächlich ein Glasgefäss denkbar ist, das den Druck der äusseren Atmosphäre auszuhalten vermag, solange es mit verdünntem Knallgas gefüllt ist, ebenso auch den im Augenblick des Knalles nach aussen wirkenden Überdruck, und das dennoch nach der Kondensation des entstandenen Wasserdampfes durch den äusseren Atmosphärendruck zerschmettert wird. Es wäre vielleicht günstig, wenn der Autor vor der Abfassung der fünften Auflage eine Rundfrage veranstalten würde, wie viele Kollegen bei einer der im Laboratorium nicht gar so seltenen Knallgasexplosionen beobachtet haben, dass die Splitter des Gefässes nach innen geflogen sind; nach dem Ergebnis dieser Rundfrage wird er sich vielleicht bewogen sehen, seinen studentischen Lesern noch mehr Vorsicht beim Umgang mit Knallgas einzuschärfen, als sie — in der Erwartung einer „Implosion“ — auf Grund der Lektüre seines Buches anzuwenden geneigt sind.

F. Paneth.

Eingegangene Bücher.

British Chemicals and their Manufacturers. (The Association of British Chemical Manufacturers, London 1931.)

BROWNMILLER, L. T. and BOGUE, R. H., The X-Ray Method applied to a Study of the Constitution of Portland Cement. Research Paper Nr. 233, Vol. 5, October 1930. (U. S. Department of Commerce, Bureau of Standards, Journal of Research.) 10 Cents.

FINCK, J. L., Mechanism of heat Flow in Fibrous Materials. Research Paper Nr. 243, Vol. 5, November 1930. (U. S. Department of Commerce, Bureau of Standards, Journal of Research.) 5 Cents.

GESSNER, H., Die Schlämmanalyse. Kolloidforschung in Einzeldarstellungen. Bd. X. X + 244 Seiten. (Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1931.) Brosch. M. 16.50, geb. M. 18.—.

GILDEMEISTER, E. und HOFFMANN, FR., Die ätherischen Öle. Bd. III, 3. Aufl. Von E. GILDEMEISTER. Mit 6 Karten und zahlreichen bunten und schwarzen Figuren. XXX + 1072 Seiten. Registerband hierzu. (Schimmel & Co., AG., Miltitz bei Leipzig 1931. Für den Buchhandel L. Staackmann, Leipzig.)

GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie. 8. Aufl. System-Nr. 59: Eisen. Teil A, Lieferung 3. (Verlag Chemie G. m. b. H., Berlin 1930.) Brosch. M. 40.—, bei Subskription auf das ganze Werk M. 32.—.

KOLLER-AEBY, H., Der Grundirrtum NEWTONS als Ursache des EINSTEINschen Grundirrtums. (Otto Hillmann Verlag, Leipzig 1931.) Brosch. M. —.75.

Kolloidchemische Technologie. Ein Handbuch kolloidchemischer Betrachtungsweise in der chemischen Industrie und Technik. Herausgegeben von R. E. LIESEGANG. 2. Aufl. (Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1931.)

Kolloidforschung in Einzeldarstellungen. Bd. X. H. GESSNER, Die Schlämmanalyse. Mit einem Vorwort von G. WIEGNER. X + 244 Seiten mit 102 Figuren im Text und 1 Tafel. (Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1931.) Brosch. M. 16.50, geb. M. 18.—.

KRONIG, R. DE L., Ph. D., Band Spectra and Molecular Structure. (University Press, Cambridge 1930.) s 10.6.

Official Directory of the British Chemical Plant Manufacturer's Association 1931. (The British Chemical Plant Manufacturer's Association, London.)

OSTWALD, WO., Kolloidwissenschaft, Elektrotechnik und heterogene Katalyse. Mit 63 Figuren und zahlreichen Tabellen. Sonderausgabe aus den Kolloidchemischen Beiheften. (Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1930.) Brosch. M. 5.—.

PINCUSSEN, Photobiologie. Grundlagen, Ergebnisse, Ausblicke. X + 543 Seiten mit 101 Figuren. (Georg Thieme, Leipzig 1930.) Brosch. M. 36.—, geb. M. 39.—.

RIECHE, ALFRED, Alkylperoxyde und Ozonide. Mit 14 Figuren. (Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1931.) Brosch. M. 10.—.

VAN ROSSEM, C., De beteekenis van Natuurwetenschappelijk Onderzoek. (J. H. de Bussy, Amsterdam 1931.)

Safety in Mines Research Board. Paper Nr. 62. M. J. BURGESS and R. V. WHEELER, The Ignition of Firedamp by the Heat of Impact of Hand Picks against Rocks. (Majesty's Stationery Office, London.) 9 d net.

Safety in Mines Research Board. Paper Nr. 63. H. E. NEWALL and F. S. SINNATT, The Propagation of Combustion in Powdered Coal. (Majesty's Stationery Office, London.) s 1/3 net.

Safety in Mines Research Board. Vol. V. 1929. Reports and Papers Relations to Research into Coal Dust, Firedamp and other Sources of Danger in Coal Mines. (Majesty's Stationery Office, London 1930.) 2 d net.

VELLINGER, E., Tables de pH. Régence de Tunis, Protectorat Français. (Direction Générale des Travaux Publics, Station océanographique de Salammbô, Octobre 1930.)

VOGEL, HANS und GEORG, ALFRED, Tabellen der Zucker und ihrer Derivate. XI + 663 Seiten. (Julius Springer, Berlin 1931.) Brosch. M. 120.—, geb. M. 126.—.

Von den Kohlen und den Mineralölen. Ein Jahrbuch für Chemie und Technik der Brennstoffe und Mineralöle. Herausgegeben von der Fachgruppe für Brennstoff- und Mineralölchemie des Vereins Deutscher Chemiker. Bd. III. Mit 41 Tabellen und 106 Figuren. (Verlag Chemie G. m. b. H., Berlin 1930.) Brosch. M. 17.—, geb. M. 18.—.

WENSEL, H. T. and ROESER, W. F., The Freezing Point of Nickel as a fixed Point on the International Temperature Scale. Research Paper Nr. 258, Vol. 5, December 1930. 5 Cents.

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die ***Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen*** und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für Physikalische Chemie.

Autorenregister von Band 153.

Verzeichnis der besprochenen Bücher.

Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.